ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 14 JUIN 1937.

PRÉSIDENCE DE M. EMMANUEL LECLAINCHE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Ministre de l'Éducation nationale** adresse ampliation du décret, en date du 4 juin 1937, portant approbation de l'élection que l'Académie a faite de M. **Paul Montel** pour occuper dans la Section de Géométrie la place vacante par le décès de M. *E. Goursat*.

Il est donné lecture de ce décret.

Sur l'invitation de M. le Président, M. **Paul Montel** prend place parmi ses Confrères.

M. le **Président** souhaite la bienvenue à M. **George Birkhoff**, Professeur de l'Université de Harvard, à Cambridge, Massachusetts, Correspondant de l'Académie pour la Section de Géométrie, qui assiste à la séance.

OPTIQUE PHYSIOLOGIQUE APPLIQUÉE A LA NAVIGATION. — *Sur la recherche des signaux à éclats brefs par les navigateurs.* Note [1] de M. **André Blondel.**

Les feux à éclats courts (de 1,5 à 2 secondes) de Allard, ont été remplacés à partir de 1889 par les feux à éclats plus brefs (de 1/10e à 1/5e de seconde), dits *faux-éclairs*, de Bourdelles; j'ai préconisé alors la

---

[1] Séance du 7 juin 1937.

réduction la plus grande possible de la durée des éclats ([2]). Une étude expérimentale nous a conduits plus tard, Jean Rey et moi ([3]), à affirmer et préciser les mêmes conclusions. Cependant des navigateurs sont encore portés à croire souvent qu'ils apercevraient plus facilement les signaux si la durée de ceux-ci était accrue.

Il n'en est rien si l'on tient compte des phénomènes physiologiques de l'œil et du rendement des phares :

Ayant déjà traité complètement le second sujet autrefois ([4]), je vais discuter ici le point de vue physiologique; on rappellera d'abord quelques propriétés fondamentales de la rétine qui régissent le problème.

1° Le champ visuel moyen de l'œil normal est de 45° en haut, 55° en bas, 55° latéralement du côté nasal, et 90° latéralement dans la direction temporale; un tel champ est, en général, très suffisant pour permettre au navigateur, de découvrir un signal sans déplacement de l'œil, sauf dans des cas exceptionnels.

2° La plage centrale de la *fovea centralis*, dans un angle de 1°,5 à 1°,8, est composée uniquement de cônes (à faible champ angulaire : 30″ à 1′), innervés séparément quand l'éclairement est notable; mais qui, au voisinage du seuil de la sensation, se groupent en un seul territoire (loi de Ricco) par les connexions nerveuses de Ramon.

En dehors de cette plage spéciale, le territoire d'une excitation correspond à plusieurs cônes et à plusieurs bâtonnets couplés ensemble, en nombre croissant, sur une même fibre nerveuse. Ce territoire s'élargit ainsi au détriment de la netteté (qui tombe des 2/3 dans l'angle de 5°) ([5]), tandis que la sensibilité augmente rapidement à partir de l'angle de 1°,5, de chaque côté de l'axe; à 2°, 3°, 4° elle est multipliée respectivement par 15, 35, 60, suivant Hering et Kriess ([6]) en lumière blanche; un signal observé obliquement par un œil fixe est vu avec une clarté plus grande qu'en vision directe.

3° Dans le cas de cette dernière, l'éclairement apparent E, est donné

([2]) Cf. André Blondel, *On flash lights*, etc. (*Proc. Int. Mar. Cong.*, 1, Section S, 1893, p. 39). Par raison de construction, cette durée ne peut descendre au-dessous de 1/50e de seconde et est généralement supérieure à 1/20e.

([3]) André Blondel et Jean Rey, *Comptes rendus*, 153, 1911, p. 56; et 178, 1924, p. 2761 et 245; *Journal de Physique*, nos 4 et 5, juillet à août 1911, et *Lumière électrique*, 34, 15 juillet 1916, p. 54.

([4]) André Blondel, *Comptes rendus*, 168, 1916, p. 587.

([5]) Cf. Ruppert, *Z. f. Sinnesphysiologie*, 42, 1908, p. 409.

([6]) Cf. Nagels, *Handb. der Physiologie*, 3, 1904, p. 171 et 172.

en fonction de celui du feu fixe E_0 et de la durée d'éclat t, par la formule (Blondel-Rey).

$$\frac{E}{E_0} = \frac{t}{a+t},$$

dans laquelle a est une constante qui peut varier entre 0,9 et 0,20 suivant la valeur admise pour l'éclairement minimum perceptible ([7]). Elle montre qu'il y a avantage à réduire t quand Et est constant, c'est-à-dire quand le flux émis par le phare dans chacun de ses faisceaux est constant.

4° Les durées de fixation absolue de l'œil peuvent, d'après les physiologistes, atteindre 1^s à $2^s,5$, et sont séparées seulement par de petites oscillations spontanées de $2'$ à $6'$ d'amplitude, qui ne modifient donc pas sensiblement les territoires d'excitation de $0°,5$ définis plus haut.

5° Quand on déplace l'œil, c'est en général par des mouvements très rapides, qui peuvent atteindre, suivant les auteurs ([8]) 150° par seconde à 1000°, pour de grands angles, et 450° à 600° par seconde pour des angles de 30° d'après Broca et Turchini ([9]). On peut arriver à les réduire à 100° ou 200° par seconde.

Des données expérimentales qui précèdent, on peut déduire maintenant les conséquences nouvelles suivantes :

I. La durée d'excitation θ de la rétine par un signal ponctuel fixe, quand l'œil est en mouvement, est, au plus, le quotient du diamètre d du territoire élémentaire (en angle) par la vitesse v de l'œil $\theta = a/v$. Si le signal ne dure que t secondes, on aura, en général, $\theta < t$... et l'éclat ne sera pas perçu intégralement. Par exemple pour $v = 100°$ par seconde (valeur plus faible que celles citées plus haut), on a pour $d = 0°,5$, $\theta \leq 1/200$ sec., alors que la durée minima réalisable pratiquement pour un éclat est 1/50. Un éclat ne pourra donc être perçu que pendant les pauses accidentelles du mouvement de l'œil.

([7]) Cf. André Blondel, *Méthodes expérimentales pour déterminer la portée des Phares à éclats* (*Revue Générale d'Électricité*, 33, 1933, p. 75 et 820).

([8]) Tschermak, *Augenbewegungen* (*Handb. der Normalen und Patholog. Physiologie*, **12**, 2e partie, 1931, p. 1059-1062).

([9]) André Broca et Turchini, *Comptes rendus*, **178**, 1924, p. 1574. D'après ceux-ci le déplacement de l'œil vers un point fixe se fait suivant deux processus différents, suivant les sujets : ou bien des mouvements alternés très rapides ou des mouvements glissants plus lents apériodiques. Le temps nécessaire pour la fixation latérale de l'œil en partant de sa position primaire est de l'ordre de 1/15e à 1/20e de seconde, pour les sujets jeunes et de 1/12e de seconde pour les sujets âgés. La durée du retour de l'œil à la position primaire est analogue et même plus rapide.

Au-dessus du seuil de la sensation, le territoire élémentaire sur la fovéa est celui d'un seul cône et par conséquent inférieur à 1'; tout balayage rapide est donc encore bien plus nuisible à la perception sur la rétine que la vision fixe oblique. En outre, un cône excité brusquement dans l'obscurité est, comme l'a montré Edridge Green, soumis à un phénomène d'inhibition dû à la réparation trop lente du pourpre rétinien; on voit ainsi disparaître brusquement un signal dès qu'il se prolonge un peu. A tous ces points de vue la brièveté d'un éclat est à rechercher plutôt que sa prolongation.

Pour ce motif, on peut être tenté de rationaliser les mouvements de l'œil par l'un des moyens suivants :

a. On peut faire osciller méthodiquement l'axe de l'œil dans un angle de 30° (ou davantage) de part et d'autre d'une direction moyenne, suivant une loi à peu près sinusoïdale, de période dépassant difficilement 2 à 3 secondes; la vitesse angulaire moyenne étant ainsi 15° ou 20° par seconde, la durée correspondante d'impression sur un territoire rétinien de 1/2 est 1/40 à 1/30 de seconde, moindre que celle d'un éclat usuel. On ne pourrait donc percevoir complètement l'éclat que s'il coïncidait avec une élongation maxima de l'œil; la probabilité en est sensiblement nulle.

b. On peut essayer de balayer plus lentement du regard l'horizon en faisant tourner la tête seulement, mais on constate aisément qu'on ne peut guère réduire la vitesse au-dessous de 15° à 20° par seconde, comme en *a*.

Cela montre qu'on doit écarter tout procédé de balayage, volontaire ou involontaire, et chercher au contraire à donner à l'œil pendant la recherche une orientation fixe, ou successivement deux (ou trois) orientations fixes, différant entre elles de 50° à 90°. A cet effet, le navigateur doit s'entraîner à maintenir son œil fixe pendant une durée supérieure à celle d'une éclipse entre deux éclats, afin que l'excitation reste localisée sur un territoire élémentaire de la rétine, qui perçoit intégralement l'éclat, et d'autant mieux que ce dernier est plus court. Cette fixation volontaire de l'œil peut être facilitée par la présence d'un repère faiblement lumineux placé dans l'axe utile [10]. Quand le navigateur se rapproche du feu, les éclats brefs gagnent de plus en plus en efficacité par rapport aux éclats longs, par suite des phénomènes de renforcement (ou résonance) de la sensation étudiés par

---

(10) Ce repère peut être réalisé, par exemple, soit par un petit tube contenant une substance phosphorescente, soit par une ou plusieurs perles polies éclairées par une faible source placée au-dessus ou derrière l'observateur; ce repère peut être porté par un bras mobile, permettant de le placer dans la direction présumée ou reconnue du feu plus ou moins oblique par rapport au plan de symétrie du navire ou de l'avion

Shelford Bidwell ([11]) et par Broca et Sulzer ([12]). Il peut même se produire des phénomènes de persistance d'impression; c'est pourquoi on ne voit pas de différence de durée entre des éclats de durée variant entre 0,05 et 0,2 seconde.

II. L'œil qui a découvert un feu en vision oblique cherche aussitôt instinctivement à en amener l'image sur son axe; la sensibilité y étant moindre, le seuil de la sensation peut n'être pas atteint pour un feu fixe; et un éclat de lumière brève, peut se trouver terminé avant la nouvelle fixation de l'œil. Si l'excitation directe de la fovéa exige un temps t pour que le produit Et atteigne la valeur nécessaire, il faut pour obtenir le même Et, après perception oblique exigeant un temps t_0 ([13]) et la rotation de l'œil, exigeant un temps t', que l'éclairement E dure $t_1 + t_0 + t'$. C'est probablement à ce phénomène qu'est due une impression que les éclats sont trop courts. Mais, en fait, on ne pourrait les augmenter que, soit en augmentant l'énergie dans le rapport $(t + t_0 + t')/t$ (solution coûteuse), soit, au contraire, en réduisant (par une majoration artificielle de la divergence du faisceau) l'éclairement à une valeur E′ telle que $E'(t + t_0 + t') = Et$, ce qui ne laisserait disponible pour l'excitation de la fovéa que (E′t) au lieu de (Et); d'où réduction de la portée ([13]).

Le navigateur doit donc s'habituer à observer les éclats un peu obliquement jusqu'au moment où la réduction de la distance lui permet de les percevoir en vision directe pendant un éclat.

III. Pour réduire la fatigue de la fixation de l'œil entre les éclats, il est bon de réduire les intervalles d'obscurité dans les limites compatibles avec la dépense correspondante au poste émetteur. L'expérience a montré que l'intervalle ne doit pas dépasser 2 à 3 s. (au lieu de 5 s. autrefois) pour les éclats d'un même groupe (cas des phares maritimes). Ces chiffres doivent être évidemment réduits pour les navigateurs aériens; ils sont voisins des chiffres de 1 à 2,5 s. rappelés plus haut pour la durée de fixation absolue de l'œil sans fatigue.

Dans les phares maritimes, les groupes d'éclats sont séparés par des éclipses plus longues (7 s. par exemple), qui ont pour objets de bien préciser le caractère du feu et d'accumuler le flux lumineux; c'est surtout pendant ces longues éclipses qu'il est utile de faciliter le maintien de la fixation de l'œil par un repère.

([11]) Shelford Bidwell, *Curiosities of light and seeing*, Londres, 1899.

([12]) Broca et Sulzer, *Comptes rendus*, 134, 1902, p. 831, et 137, 1933, p. 944, 977 et 1046.

([13]) Y compris la durée du réflexe cérébral.

MÉTALLURGIE. — *Sur la définition de la* nuance *des aciers.* Note [1] de M. **Georges Charpy.**

Le développement des procédés métallurgiques a multiplié presque indéfiniment le nombre des alliages désignés par le nom d'aciers, mais la terminologie employée pour caractériser ces métaux n'a pas encore acquis la précision nécessaire pour éviter toute confusion. Il semble donc indispensable de rattacher les divers mots employés dans les études métallurgiques à des déterminations expérimentales bien définies et d'effectuer les essais nécessaires pour fixer la précision que l'état actuel de la technique permet d'attribuer aux résultats ainsi obtenus.

Étant donné le nombre considérable des facteurs qui agissent sur les propriétés des aciers, et dont plusieurs ne peuvent actuellement faire l'objet de mesures précises, on utilise souvent encore pour caractériser les aciers des expressions transmises par la tradition et qui restent imparfaitement définies. Tel est le cas de ce qu'on appelle la *nuance* des aciers, que l'on qualifie, suivant les cas, de douce ou dure, ou demi-douce, extra-douce, etc. Quand on cherche à préciser cette notion, on est conduit à l'identifier avec la résistance à la rupture; un acier présentant une résistance à la rupture plus grande qu'un autre est dit de nuance plus dure, et inversement. Cette corrélation étant admise, on peut, en se basant sur l'étude expérimentale de la résistance à la rupture, chercher quelles conditions doivent être remplies pour que l'on puisse utiliser la notion de nuance, logiquement et sans ambiguïté.

On sait que la résistance (telle qu'on a l'habitude de l'évaluer, d'après les résultats de l'essai normal de rupture par traction) d'un fragment d'acier déterminé dépend, en dehors des conditions de l'essai (vitesse de traction, température etc.), de toutes les circonstances de la préparation du métal, mode de coulée et de prélèvement de l'échantillon, opérations mécaniques ou thermiques supportées par l'éprouvette etc. On ne peut donc parler de la résistance d'un acier, mais des diverses résistances que peut présenter cet acier suivant les conditions dans lesquelles il a été travaillé.

La notion de nuance, destinée à comparer les aciers entre eux, suppose

---

(1) Séance du 10 mai 1937.

donc le choix d'un état sous lequel se fera la comparaison. Cet état doit être déterminé très minutieusement, car la résistance d'un acier peut présenter des différences importantes, comme conséquence de variations relativement minimes dans le mode de préparation des éprouvettes. Ces différences s'exagèrent dans le cas des aciers spéciaux, à tel point que la nuance paraît difficilement utilisable pour le classement de ces produits. Il n'en est probablement pas de même pour les aciers dits ordinaires, ou au carbone, à condition de ne pas négliger les observations qui précèdent.

Tout cela est bien connu, qualitativement, de la plupart des ingénieurs qui utilisent les métaux; mais il serait certainement très utile d'effectuer des essais comparatifs donnant des indications numériques sur l'influence de certains facteurs et la précision sur laquelle on peut compter dans les déterminations usuelles des propriétés des aciers.

Dans cet ordre d'idées, et à titre de simple indication, voici quelques chiffres relevés dans des expériences qu'il serait facile et intéressant de multiplier.

Dans 15 coulées d'acier, effectuées successivement dans les mêmes appareils, par le même personnel, en vue de fabriquer un même produit, et qui ont toutes, d'ailleurs, été jugées satisfaisantes pour l'emploi prévu, on a prélevé des éprouvettes de traction qui ont été préparées de façons identiques, et soumises exactement aux mêmes traitements, sauf sur un point; on a fait varier la vitesse de refroidissement après le dernier recuit de normalisation effectué à la température de 875°; on a obtenu ainsi, dans chaque coulée, des éprouvettes refroidies soit dans le four de recuit, soit à l'air calme, en dehors du four; ces deux techniques sont l'une et l'autre couramment employées, ainsi que d'autres donnant des vitesses de refroidissement intermédiaires pour le classement des aciers.

Les résistances observées s'échelonnent, pour la première série, entre $77^{kg},5$ et $84^{kg},5$, et, pour la deuxième série, entre $90^{kg},8$ et $96^{kg},5$. Le classement relatif des coulées dans les deux séries n'est pas exactement le même, mais les points extrêmes concordent; la différence entre les éprouvettes du même acier dans les deux séries ne descend pas au-dessous de $10^{kg},5$ et atteint 15^{kg} dans certains cas.

Pour ces aciers, qui représentent, il est vrai, les plus durs des aciers ordinaires d'usage courant, les écarts dus à des différences de vitesse de refroidissement correspondant à des techniques usuelles nettement distinctes de toute trempe, vont donc jusqu'à près de 20 pour 100 sur la résistance.

Des essais analogues sur des aciers moins résistants montrent des varia-

tions de même nature qui diminuent régulièrement, en même temps que la résistance elle-même, et sont de l'ordre de 5 à 6^{kg} pour les aciers à 60^{kg} de résistance, et de 2 à 3^{kg} pour les aciers à 40^{kg} de résistance.

On peut opérer de même pour rechercher l'influence de facteurs autres que la vitesse de refroidissement, par exemple, la température de chauffage etc. On trouve des écarts souvent inférieurs à ceux qui ont été cités plus haut, mais rarement négligeables.

Il importe donc de préciser dans ses moindres détails le mode opératoire qui définira l'état sous lequel on comparera les nuances d'acier. Il n'est pas toujours possible de baser le choix des conditions adoptées sur des considérations théoriques. Il faudra alors se baser sur de simples conventions, en cherchant surtout, par exemple, à pouvoir reproduire sûrement et facilement les conditions adoptées. Ainsi, entre les deux techniques citées plus haut, on sera conduit à donner la préférence à la seconde, parce qu'elle élimine l'influence du type de four employé.

D'autre part, quand on étudie les résultats d'essais tels que ceux qui viennent d'être indiqués, on ne trouve nulle part de particularité qui puisse justifier le groupement des aciers en un certain nombre de catégories dans chacune desquelles la nuance serait sensiblement uniforme, douce, demi-douce etc. Les aciers au carbone qu'on peut obtenir par les procédés usuels forment une gamme parfaitement continue, depuis le plus doux jusqu'au plus dur; toute considération d'un nombre limité de zones qui masquerait cette continuité ne peut que diminuer la précision des déductions basées sur la détermination expérimentale de la résistance. Il ne devrait donc plus être fait état, dans les études techniques ou scientifiques, des désignations qui remontent à une époque où l'on ne faisait pas encore de déterminations numériques.

MINÉRALOGIE. — *Nature minéralogique des argiles d'El Golea (Sahara).* Note de M. **Jacques de Lapparent**.

L'oasis d'El Golea développe, au Sahara, sa palmeraie au pied du grand plateau désertique dont l'individualité commence à s'affirmer nettement au Sud dans le Tadémaït. Des argiles et des marnes constituent le talus des gours qui forment une première marche du grand plateau dont un lambeau, séparé par érosion de la masse principale, supporte le vieux ksar de l'oasis. Leur âge géologique est le Cénomanien.

Les argiles sont de couleur verte; les marnes sont bigarrées, rouges et

vertes. Il y a passage des argiles aux marnes. De petits bancs, franchement calcaires, s'intercalent dans l'ensemble argilo-marneux ; ils témoignent de dépôts laguno-marins ; les argiles étant d'ailleurs plus ou moins gypsifères.

Ces argiles, utilisées par les Arabes comme terres à foulon, forment sous les gours trois niveaux principaux. Elles sont plus ou moins pures en ce sens que l'on trouve dans leur masse des micas et du sable feldspathique. Dans le but de fixer la nature de leur constituant essentiel, on a fait procéder à l'analyse (Raoult) de l'un des échantillons les plus purs où la proportion de mica est négligeable, l'analyse ayant été conduite de telle manière que le sable quartzo-feldspathique ait été, autant que faire se peut, éliminé.

Utilisant alors les données fournies par les radiogrammes Debye, *qui mettent nettement en évidence qu'il s'agit de phyllite à* 10 *angströms*, on peut écrire, à partir de l'analyse, la formule structurale suivante de l'argile en question

$$\left\{ \begin{array}{l} (OH)^2 . Al^{1,6}\, Mg^{0,6} . Si^3\, H^{3,5}\, O^{10} \\ K^{0,5} \end{array} \right.$$

C'est une formule du type attapulgite ([1]). Cependant la proportion de potasse y est forte : de l'ordre de 5 pour 100 ; très supérieure donc à celle des attapulgites théoriques qui, pour un même module formulaire, s'expriment par $K^{0,1}$. D'autre part le terme représentant la ceinture du « corset » figurant schématiquement l'édifice à 10 angströms est identique à celui d'un mica. On aurait donc affaire à une argile qu'on pourrait dire intermédiaire entre un mica et une attapulgite.

Un tel corps paraît bien analogue, sinon identique, à ce qui fut jadis décrit par Mallard sous le nom de Bravaisite et dont la formule serait, exprimée en édifice à 10 angströms,

$$\left\{ \begin{array}{l} (OH)^2 . Al^{1,5}\, Mg^{0,4}\, H^{0,7} . Si^3\, H^{3,5}\, O^{10} \\ K^{0,5} \end{array} \right.$$

([1]) L'attapulgite que nous avons décrite à partir de la terre d'Attapulgus en Géorgie (U. S. A.) est une phyllite à 10 angströms, ainsi qu'en témoignent nettement les radiogrammes Debye. C'est faute de se rendre à l'évidence de ce fait révélé, sans contestation possible, par la ligne à 10 angströms des radiogrammes que certains auteurs américains arrivent à confondre cette substance avec la montmorillonite qui, quant à elle, se détermine comme phyllite à 14 angströms. D'autre part, courbes thermiques et courbes de déshydratation sont caractéristiques de chacune de ces substances et ne permettent en aucune manière de les confondre.

A cette catégorie appartiendraient aussi les argiles des marnes keupériennes décrites en 1925 par M. Thiébaut dans sa thèse.

Aussi nous paraît-il qu'il y a lieu d'envisager à part tout un groupe de silicates phylliteux, assez fortement potassiques, ayant les qualités des argiles et qui correspondent, sans aucun doute, aux corps que l'on désigne en pays de langue anglaise sous le nom de *potash bearing clays* sans plus de précision. Nous appellerons *bravaisites* ces silicates, leur appliquant le nom donné par Mallard à la substance dont l'échantillon type est malheureusement perdu; et nous définirons les bravaisites comme édifices phylliteux alcalins à 10 angströms dont le module formulaire est en $Si^3H^{4-x}O^{10}$, où x a une valeur nécessairement inférieure à 1 et, le plus souvent, au plus égale à 0,5. Les bravaisites diffèrent ainsi des micas alcalins dont le module formulaire est en Si^3AlO^{10}. Les glauconies seraient des bravaisites particulièrement riches en fer.

Le caractère d'argile des substances analogues aux argiles d'El Golea est attesté par leur désagrégation spontanée dans l'eau. Dans le terme en $Si^3H^4O^{10}$ de la formule structurale de ces corps est réalisé le mixte silice-eau. Il semble que ce soit à ce mixte, avide d'eau, qu'est dû le gonflement de la substance lorsqu'on l'immerge : gonflement qui fait céder le *tenon* K, dont la force totale n'a que la moitié de la valeur de celle qu'elle a dans le mica.

L'évolution du mixte silice-eau vers un état comparable à celui de l'opale enlève aux bravaisites leur caractère d'argile, ou du moins peut-on dire alors que les sédiments qui en sont constitués deviennent des *argiles dures* sans possibilité de délit dans l'eau. Ainsi en est-il des argiles du Lias associées aux calcaires dolomitiques des régions provençales.

Les attapulgites proprement dites et leurs variétés très magnésiennes, les sépiolites, paraissent avoir eu pour origine des dépôts de bassins fermés désertiques. Les bravaisites dériveraient de dépôts lagunaires; mais leurs équivalents ferriques, les glauconies, sont d'origine marine. Les argiles d'El Golea sont donc à compter comme bravaisites typiques.

M. **Alexandre Guilliermond** fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage intitulé *Précis de Biologie végétale*, qu'il a rédigé en collaboration avec M. Georges Mangenot.

ÉLECTIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, M. **Maurice de Broglie** est élu Membre du Conseil de la Fondation Loutreuil en remplacement de M. *P. Janet* décédé.

PLIS CACHETÉS.

M. **H. Herscovici** demande l'ouverture d'un pli cacheté reçu dans la séance du 24 mai 1937 et inscrit sous le n° 11286.

Ce pli, ouvert en séance par M. le Président, contient une Note intitulée *L'Action des rayons X et infrarouges*.

(Renvoi à la Section de Médecine et Chirurgie.)

M. **Henri Mager** demande l'ouverture d'un pli cacheté reçu dans la séance du 11 septembre 1933 et enregistré sous le n° 10775.

Ce pli, ouvert en séance par M. le Président, contient une Note intitulée *Le Spectre normal des Corps simples*.

(Renvoi à la Section de Chimie.)

CORRESPONDANCE.

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Sur les systèmes multiplicatifs.* Note de M. **Ottokar Borůvka**, présentée par M. Élie Cartan.

1. Un système multiplicatif (système m) $\mathfrak{M}$ est un ensemble abstrait non vide pour lequel une multiplication *associative* a été définie. Pour désigner le produit et la somme de deux ensembles, dans le sens de la théorie des ensembles, nous utilisons les symboles $\cup$, $\vee$ et nous réservons

le signe . pour la multiplication. Le produit de deux éléments $a, b \in \mathfrak{M}$ est alors ab et la loi associative supposée s'exprime par la formule suivante : $(ab)c = a(bc)$ pour $a, b, c \in \mathfrak{M}$. A, B étant deux sous-ensembles de $\mathfrak{M}$, $A, B, C \subset \mathfrak{M}$, nous entendons par AB l'ensemble vide ($\varnothing$) si au moins un facteur jouit de cette propriété; autrement le symbole en question désigne l'ensemble de tous les $x \in \mathfrak{M}$ tels qu'il existe $a \in A$, $b \in B$, $x = ab$.

2. Soit $\mathfrak{M}$ un système m. Pour $\alpha = 1, 2, \ldots, \mathfrak{M}^\alpha$ est un sous-système m, et l'on a $\mathfrak{M} \supset \mathfrak{M}^2 \supset \mathfrak{M}^3 \supset \ldots$ Nous définissons les ensembles M_α, $\alpha = 1, 2, \ldots$, par les formules suivantes :

$$\mathfrak{M}^\alpha = M_\alpha \vee \mathfrak{M}^{\alpha+1}, \qquad M_\alpha \cap \mathfrak{M}^{\alpha+1} = \varnothing,$$

et nous appelons, en particulier, l'ensemble M_1 l'*excentre* et ses éléments les *facteurs primaires* du système m. $\mathfrak{M}$. On démontre que tout élément de M_α est le produit de α facteurs primaires convenables, mais il n'est pas le produit d'un nombre plus grand que α d'éléments de $\mathfrak{M}$.

3. Deux cas peuvent se présenter. Ou bien 1° il existe un nombre naturel β tel que $M_\alpha \neq \varnothing$ pour $1 \leqq \alpha \leqq \beta$ et $M_\alpha = \varnothing$ pour $\alpha \geqq \beta + 1$. Dans ce cas les égalités suivantes ont lieu : $\mathfrak{M}^{\beta+1} = \mathfrak{M}^{\beta+2} = \ldots$; nous appelons *noyau* du système $m.\mathfrak{M}$ le sous-système $m.\mathfrak{M}^{\beta+1}$. Ou bien 2° on a $M_\alpha \neq \varnothing$ pour $\alpha = 1, 2, \ldots$. Dans ce cas nous disons que le système $m.\mathfrak{M}$ est *sans noyau* et nous écrivons $\mathfrak{M} = M_1 \vee M_2 \vee \ldots$.

Nous ne considérons dans la suite que les systèmes m sans noyau. Dans un tel système m l'élément-unité n'existe pas.

4. Soit $\mathfrak{M} = M_1 \vee M_2 \vee \ldots$ un système m sans noyau. Tout élément $a \in \mathfrak{M}$ étant dans un certain M_α, il lui est associé un nombre naturel α, nombre maximum de facteurs primaires de $\mathfrak{M}$ dont a est le produit. Nous appelons α l'*indice* de l'élément a. Il existe, évidemment, un élément d'indice α quel que soit le nombre naturel α. Le système $m.\mathfrak{M}$ s'appelle *homogène* si tout produit de α facteurs primaires, $\alpha = 1, 2, \ldots$, est de l'indice α. Autrement $\mathfrak{M}$ est *non-homogène*. L'exemple le plus simple d'un système m homogène est fourni par le système cyclique infini

$$\mathfrak{Z} = \{z, z^2, z^3, \ldots\}.$$

L'excentre de ce système m est donné, évidemment, par le facteur primaire unique z et, plus généralement, il n'y a qu'un seul élément z^α d'indice α, quel que soit le nombre naturel α. On démontre que le système $m.\mathfrak{M}^\alpha$ est non-homogène quels que soient le système m sans noyau $\mathfrak{M}$ et le nombre

naturel $\alpha > 1$. Tout système m sans noyau peut être immergé dans un système m non-homogène convenable.

5. Dans la théorie qui nous occupe la question de la représentation homomorphique de systèmes m sur le système cyclique $\mathfrak{Z}$ joue un rôle important. Si un système m est homomorphiquement représentable sur $\mathfrak{Z}$, il est nécessairement sans noyau. Nous dirons qu'une décomposition $M_1 = A_1 \vee A_2 \vee \ldots$ de son excentre M_1 est *génératrice* si $A_1 \neq \emptyset$ et si les ensembles de différents *poids* correspondants

$$A_1, \quad A_1^2 \vee A_2, \quad A_1^3 \vee A_1^2 A_2 \vee A_2 A_1^2 \vee A_3, \quad \ldots$$

sont disjoints deux à deux. On a alors le résultat que les représentations homomorphiques du système $m.\mathfrak{M}$ sur $\mathfrak{Z}$ et les décompositions génératrices de son excentre se correspondent biunivoquement. En particulier, le système $m.\mathfrak{M}$ est homomorphiquement représentable sur $\mathfrak{Z}$ dans le cas et dans le cas seulement où il existe une décomposition génératrice de son excentre. Si le système $m.\mathfrak{M}$ est homogène il est homomorphiquement représentable sur $\mathfrak{Z}$ de manière que les images des facteurs primaires de $\mathfrak{M}$ se confondent dans le facteur primaire unique de $\mathfrak{Z}$. Inversement, l'existence d'une telle représentation caractérise les systèmes m homogènes. Ainsi par exemple le système m dont les éléments sont des matrices carrées d'ordre $n (\geq 1)$ et dont la multiplication est la composition habituelle de matrices est homogène s'il se trouve engendré par des matrices carrées d'ordre n jouissant de la propriété suivante : Toutes les matrices en question ont une matrice associée (compound), soit la $(1 \leq) j (\leq n)^{-\text{ième}}$, en commun, et les différentes puissances de cette dernière sont mutuellement distinctes. Quant aux systèmes m non-homogènes, il en existe bien qui sont homomorphiquement représentables sur $\mathfrak{Z}$. Mais, quels que soient le système $m.\mathfrak{M}$ et le nombre naturel $\alpha > 1$, le système $m.\mathfrak{M}^\alpha$ ne jouit pas de cette propriété. Par conséquent, les systèmes m non-homogènes qui sont des puissances supérieures à 1 d'autres systèmes m ont un caractère particulier en ce sens qu'un système m non-homogène donné n'est, en général, pas une puissance supérieure à 1 d'un système m convenable [1].

---

[1] Voir mon Mémoire *Studies on multiplicative systems*. Part I, *Publ. Fac. Sci. Univ. Masaryk* (sous presse).

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur un problème de Laguerre.*
Note de M. **Michel Ghermanescu**, présentée par M. Paul Montel.

Considérons le développement taylorien de la fonction

$$f(x) = (1 - a_1 x)^{-\omega_1}(1 - a_2 x)^{-\omega_2} \ldots (1 - a_p x)^{-\omega_p} = \sum_{\nu=0}^{\infty} c_\nu x^\nu,$$

où a_k et b_k désignent des constantes réelles, que nous préciserons dans la suite. Laguerre (¹) a démontré que, lorsque les exposants ω_k sont des entiers positifs, les nombres réels a_k étant quelconques, le polynome

$$P_n(x) = c_0 + c_1 x + \ldots + c_n x^n$$

possède au plus un zéro réel.

M. L. Tchakaloff (²) a complété et étendu récemment ce théorème, dans le cas où les a_k et ω_k sont positifs quelconques, en démontrant que $P_n(x)$ n'a que des zéros simples, dont *un* au plus est réel (négatif). De la démonstration de M. L. Tchakaloff nous avons extrait presque tous les éléments nécessaires pour démontrer la proposition plus générale suivante :

Si les nombres a_k et ω_k sont positifs, les zéros non nuls du polynome

$$Q_{m,n}(x) = c_{m+1} x^{m+1} + c_{m+2} x^{m+2} + \ldots + c_{m+n} x^{m+n}$$

sont simples, si n est impair, un seul d'entre eux étant réel (négatif).

Des hypothèses faites sur les a_k et ω_k on déduit que les c_i sont positifs et non nuls et, par suite, que $Q_{m,n}(x)$ ne saurait avoir de zéro réel et positif.

On déduit ensuite, de l'égalité (2bis) de M. L. Tchakaloff, la suivante :

$$(1) \qquad M(x)\, Q_{m,n}(x) - N(x)\, Q'_{m,n}(x) = x^m\, W(x),$$

avec

$$(2) \qquad W(x) = (m+n+1)\, c_{m+n+1}\, x^n\, U_{p-1}(x) + (m+1)\, c_{m+1}\, V_{p-1}(x).$$

$U_{p-1}(x)$ et $V_{p-1}(x)$ désignent ici des polynomes du $(p-1)^{ième}$ degré en x, n'ayant que des zéros simples, réels et positifs compris chacun

---

(¹) *Œuvres*, I, 1898, p. 108-118.

(²) *Comptes rendus*, **204**, 1937, p. 842-844.

dans $(1/a_{k+1},\ 1/a_k)$,

$$U_{p-1}(x) = 1 - A_1 x + A_2 x^2 - \ldots + (-1)^{p-1} A_{p-1} x^{p-1} = \prod_{k=1}^{p-1} (1 - \alpha_k x) \qquad (\alpha_k > 0),$$

$$V_{p-1}(x) = 1 - B_1 x + B_2 x^2 - \ldots + (-1)^{p-1} B_{p-1} x^{p-1} = \prod_{k=1}^{p-1} (1 - \beta_k x) \qquad (\beta_k > 0),$$

dans lesquels A_i et B_i sont *tous positifs*.

On montre que signe $W(1/a_k) = (-1)^{p-k}$, donc que $W(x)$ possède $p-1$ zéros réels, séparés par ceux de $N(x)$, c'est-à-dire par $1/a_k$. De plus, comme $W(1/\alpha_k)$ et $W(1/\beta_k)$ sont de même signe, on déduit que les zéros précédents de $W(x)$ sont compris dans les intervalles $(1/a_{k+1},\ 1/a_k)$, extérieurement aux intervalles $(1/\alpha_k,\ 1/\beta_k)$ formés par les zéros des polynomes $U_{p-1}(x)$, $V_{p-1}(x)$.

Supposons maintenant n impair. On trouve $W(-\infty) = -\infty$, $W(0) < 0$, et, comme $W'(x) > 0$ pour $x \overline{\gtrless} 0$, il s'ensuit que $W(x)$ n'a aucun zéro négatif ou nul.

Si $Q_{m,n}(x)$ avait un zéro double, il se trouverait parmi ceux de $W(x)$, ce qui est impossible, d'après la dernière remarque.

Soit α un zéro négatif de $Q_{m,n}(x)$. On déduit aisément que $Q'_{m,n}(\alpha)$ a le signe de $(-1)^m$. Pour deux zéros consécutifs $Q_{m,n}(x)$, la dérivée $Q'_{m,n}(x)$ aurait donc le même signe, ce qui est impossible et la proposition est ainsi démontrée.

2. M. Paul Montel ayant bien voulu nous signaler que notre proposition précédente s'étend à toute combinaison

$$Q_{m,n}(x) = P_{m+n}(x) + \lambda P_m(x)$$

dans les deux hypothèses λ négatif et n impair, ou λ positif et n pair, nous avons été conduit à la proposition assez générale suivante :

Les zéros du polynome

$$Q(x) = \lambda_1 P_{m_1}(x) + \lambda_2 P_{m_2}(x) + \ldots + \lambda_r P_{m_r}(x)$$

sont simples, un au plus étant réel, lorsque a_k, ω_k, $\mu_k = \sum_{i=0}^{k} \lambda_{r-i}$ *sont des nombres positifs et les nombres* $(-1)^{m_i - m_1} \lambda_i$ *de même signe.*

De l'hypothèse que a_k, ω_k, μ_k sont positifs, on déduit que le polynome $Q(x)$ ne peut avoir de zéro positif. On déduit ensuite de l'égalité (2 *bis*) de M. L. Tchakaloff, la suivante :

$$(3) \qquad M(x)\,Q(x) - N(x)\,Q'(x) = x^{m_1} W(x)$$

avec

$$(4)\quad \left\{ \begin{aligned} &W(x) = \lambda_1\gamma_1 U_1(x) + \lambda_2\gamma_2 x^{m_2-m_1} U_2(x) + \ldots + \lambda_p\gamma_p x^{m_p-m_1} U_p(x), \\ &U_i(x) = 1 - A_{i1}x + A_{i2}x^2 + \ldots + (-1)^{p-1} A_{i(p-1)} x^{p-1}, \\ &A_{ij} > 0, \quad \gamma_i = (m_i+1) C_{m_i+1}, \end{aligned} \right.$$

les polynomes $U_i(x)$ ayant leurs zéros réels et simples, séparés par les $1/a_k$. De la dernière hypothèse, on déduit

$$\text{signe } W(-\infty) = \text{signe } W(0) = \text{signe } (-1)^{m_p-m_1}\lambda_p$$

et

$$\text{signe } W'(x) = \text{signe } (-1)^{m_i-m_1-1}\lambda_i \qquad \text{pour } x \leq 0,$$

donc $W(x)$ n'a pas de zéro négatif ou nul. On achève la démonstration comme plus haut.

On déduit encore que $W(x)$ possède $p-1$ zéros séparés par les $1/a_k$ et l'on en tire aussi une limite supérieure du nombre des zéros multiples de $Q(x)$, s'il y en a (lorsque la dernière condition n'est pas satisfaite).

THÉORIE DES GROUPES. — *Sur la multiplication des caractéristiques des groupes continus et semi-simples.* Note de M. **Richard Brauer**, présentée par M. Élie Cartan.

Soit $\mathfrak{G}$ un groupe quelconque, soient χ_1 et χ_2 les caractéristiques de deux représentations linéaires de $\mathfrak{G}$. Le produit $\chi_1\chi_2$ sera aussi une caractéristique et sera donc une combinaison linéaire des caractéristiques irréductibles de $\mathfrak{G}$. Dans le cas d'un groupe d'ordre fini, on ne connaît pas de loi explicite de cette nature. Il paraît remarquable que, dans le cas d'un groupe continu et semi-simple, il existe une représentation simple du produit de deux caractéristiques ([1]). Je donnerai de ce théorème une démonstration qui s'appuie sur la théorie générale des groupes semi-simples ([2]).

Nous choisissons les paramètres principaux $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_l$ du groupe continu et semi-simple $\mathfrak{G}$ de la manière employée par Weyl (*loc. cit.*),

([1]) Cette formule est donnée pour le groupe unimodulaire et les groupes orthogonaux dans ma Thèse, Berlin, 1925; pour le groupe d'un complexe linéaire dans la Thèse de Mohr, Göttingen, 1933.

([2]) Voir la Thèse de E. Cartan, Paris, 1894 (2e éd., Vuibert, 1933); H. Weyl, *Math. Zeits.*, 23, 1925, p. 271; 24, 1925, p. 328 et p. 789; E. Cartan, *Annali di Matematica*, 4e série, 4, 1927, p. 209; 5, 1928, p. 253.

Chapitre III, paragraphe 4. Alors les poids de toutes les représentations linéaires sont des formes linéaires à coefficients entiers. En particulier, il en est ainsi pour les racines α du groupe $\mathfrak{G}$.

Nous posons

$$\Delta = \Pi(e^{\alpha} - 1),$$

le produit s'étendant à toutes les racines positives α de $\mathfrak{G}$. Soit $e^{r_1\lambda_1 + \ldots + r_l\lambda_l}$ le terme dominant de Δ.

Le groupe $\mathfrak{G}$ détermine un groupe (S) de transformations linéaires de l'espace $(\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_l)$; l'ordre s de (S) est fini. Les éléments S de (S) transforment Δ en Δ ou en $-\Delta$. Nous posons $\delta_S = 1$ dans le premier cas et $\delta_S = -1$ dans le deuxième.

Soient $k_1, k_2, \ldots, k_l$ un système de nombres entiers et $\Phi = k_1\lambda_1 + \ldots + k_l\lambda_l$. Considérons les expressions

$$\xi(k_1, \ldots, k_l) = \sum_{\text{S dans (S)}} \delta_S e^{S\Phi}; \quad \chi(k_1, \ldots, k_l) = \frac{\xi(k_1, \ldots, k_l)}{\Delta}.$$

S'il y a un S dans (S) avec $\delta_S = -1$ laissant Δ invariant, nous trouverons $\chi(k_1, \ldots, k_l) = 0$. Sinon, il y a un élément $\overline{S}$ dans (S) pour lequel $\overline{S}\Phi = m_1\lambda_1 + \ldots + m_l\lambda_l$ est supérieur à tous les autres $S\Phi$. Alors $\delta_{\overline{S}}\chi(k_1, \ldots, k_l)$ est égal à la caractéristique irréductible qui appartient au poids dominant $(m_1 - r_1)\lambda_1 + \ldots + (m_l - r_l)\lambda_l$.

Cela posé, nous pouvons formuler la loi de multiplication des caractéristiques. Soit Ω une caractéristique quelconque de $\mathfrak{G}$,

$$(1) \qquad \Omega = \sum_{(\tau)} e^{\tau_1\lambda_1 + \ldots + \tau_l\lambda_l}.$$

La somme s'étend ici à un certain système T de points $(\tau) = (\tau_1, \ldots, \tau_l)$ à coordonnées entières, dont certains peuvent figurer plusieurs fois. On a

$$(2) \qquad \chi(k_1, \ldots, k_l)\Omega = \sum_{(\tau) \text{ dans T}} \chi(k_1 + \tau_1, \ldots, k_l + \tau_l).$$

Pour prouver ce théorème, considérons la caractéristique irréductible $\chi(h_1, \ldots, h_l)$ appartenant au poids dominant

$$(h_1 - r_1)\lambda_1 + \ldots + (h_l - r_l)\lambda_l.$$

Posons $\Psi = h_1\lambda_1 + \ldots + h_l\lambda_l$ et $\lambda_\mu = 2\pi i\varphi_\mu$. La caractéristique $\chi(h_1, \ldots, h_l)$

apparaît N fois au premier membre de (2), N étant donné par l'intégrale

$$N = \frac{1}{s}\int_0^1 \cdots \int_0^1 \chi(h_1, \ldots, h_l).\Omega.\overline{\chi(h_1, \ldots, h_l)}\,\Delta\bar{\Delta}\,d\varphi_1 \ldots d\varphi_l.$$

L'expression sous le signe d'intégration est égale à

$$\xi(R_1, \ldots, R_l).\Omega.\overline{\xi(h_1, \ldots, h_l)} = \Sigma\,\delta_{S_1}\delta_{S_2}\,e^{S_1\Phi - S_2\Psi + \tau_1\lambda_1 + \ldots + \tau_l\lambda_l},$$

la somme s'étendant à tous les éléments S_1 et S_2 de (S) et tous les points (τ) de T.

Désignons par sN_1 le nombre des couples d'éléments S_1, S_2 avec $\delta_{S_1}\delta_{S_2} = 1$ pour lesquels une équation

$$(3) \qquad S_1\Phi + \Sigma\tau_\mu\lambda_\mu = S_2\Psi \qquad [(\tau_1, \ldots, \tau_l) \text{ dans } T]$$

est vraie. De même, soit sN_2 le nombre des solutions S_1, S_2 de l'équation (3) avec $\delta_{S_1}\delta_{S_2} = -1$. Nous voyons que $N = N_1 - N_2$. Manifestement, N est le nombre des éléments S avec $\delta_S = 1$ qui satisfont à une relation

$$(4) \qquad S(\Phi + \tau'_1\lambda_1 + \ldots + \tau'_l\lambda_l) = \Psi \qquad [(\tau'_1, \ldots, \tau'_l) \text{ dans } T].$$

De même, N_2 est le nombre des éléments S avec $\delta_S = -1$ qui satisfont à (4).

Cherchons maintenant la multiplicité de la caractéristique

$$\chi(h_1, h_2, \ldots, h_e)$$

dans le deuxième membre de l'équation (2). Évidemment, nous trouvons le même nombre $N_1 - N_2$. Le théorème est donc établi.

Considérons le cas particulier $k_1 = r_1, \ldots, k_l = r_l$. La caractéristique $\chi(r_1, \ldots, r_l)$ est égale à 1, et nous obtenons

$$(5) \qquad \Omega = \sum_{(\tau) \text{ dans } \tau} \chi(r_1 + \tau_1, \ldots, r_l + \tau_l).$$

La formule (5) permet d'exprimer une caractéristique quelconque Ω, (1) par les caractéristiques irréductibles. Spécialement, nous pourrons trouver la multiplicité de la caractéristique $\chi(r_1, \ldots, r_l) = 1$ dans Ω. Cela fournit une détermination du nombre des invariants de $\mathfrak{G}$ appartenant à une représentation donnée.

THÉORIE DES GROUPES. — *Opérations multiformes. Hypergroupes.* Note [1] de M. **Kuntzmann**, présentée par M. Gaston Julia.

Soit un ensemble E et entre les éléments de cet ensemble une opération multiforme et imparfaite, c'est-à-dire pouvant donner plusieurs résultats ou aucun ab, $a/b|$, $a/|b$ représentent respectivement l'opération elle-même, l'ensemble des x tels que $xb \supset a$, l'ensemble des x tels que $bx \supset a$.

A. Chacune des conditions suivantes entraîne les trois autres :

$$\frac{\frac{a}{c|}}{b|} \supset \frac{a}{bc|}, \qquad \frac{\frac{a}{b|}}{|c} \supset \frac{\frac{a}{|c}}{b|}, \qquad \frac{a}{|bc} \supset \frac{\frac{a}{|b}}{|c}, \qquad (ab)c \supset a(bc).$$

On peut également remplacer partout $\supset$ par $\subset$ ou par $=$. Dans ce dernier cas on dit qu'il y a associativité.

B. Pour que l'on ait l'une quelconque des conditions

$$\frac{ab}{c|} \subset a\left(\frac{b}{c|}\right), \qquad \frac{ab}{|c} \subset \left(\frac{a}{|c}\right)b, \qquad \frac{ab}{c|} \subset \frac{a}{\left.\frac{c}{b|}\right|}, \qquad \frac{ab}{|c} \subset \frac{a}{\left|\frac{c}{|b}\right.},$$

il faut et il suffit que $ab \cap cd$ non vide entraîne $a/c| \cap d/|b$ non vide.

C. Pour que l'on ait l'une quelconque des conditions B changées de sens il faut et il suffit que $a/c| \cap d/|b$ non vide entraîne $ab \cap cd$ non vide.

Hypergroupes. — Ce sont des systèmes tels que

1° il y a un élément $e/ae = ea = a$ pour tout a;

2° tout élément a possède une inverse $\bar{a}$ qui est la seule solution de chacune des équations

$$xa \supset e, \qquad ax \supset e;$$

3° il y a associativité. L'opération n'est pas supposée parfaite mais cela résulte de la définition.

Ces hypergroupes sont exactement ceux de M. Marty [2].

Un *hypergroupe spécial* sera un système satisfaisant à 1°, 2°, et à l'une où l'autre des conditions trouvées en B, ou en C, qui sont équivalentes dans le cas actuel et entraînent 3°.

On peut définir les sous-hypergroupes (S. H. G.) et les classes suivant

---

(1) Séance du 19 mai 1937.

(2) *Annales de l'École Normale*, 53, 1936, p. 83.

un S. H. G. La classe à gauche de a est l'ensemble des ag (g dans le S. H. G.).

Dans un hypergroupe spécial on a les propriétés suivantes $ax \supset b$ a pour solutions les éléments ab.

Deux classes qui ont un élément commun coïncident. Le nombre des classes à droite est égal au nombre des classes à gauche.

Un S. H. G. est dit invariant si les classes à droite et à gauche coïncident.

On démontre pour les S. H. G. invariants les mêmes propriétés que pour les sous-groupes invariants :

Les classes forment un hypergroupe qui est dit hypergroupe quotient. On le désigne par g/g_1.

Si g_1 est invariant $g_1 g_2/g_1 = g_2/g_1 \cap g_2$.

On en déduit le théorème de Jordan Hölder.

Exemples d'hypergroupes spéciaux : hypergroupe des catégories gag, hypergroupe des classes de conjugués xax^{-1}.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur le problème de Dirichlet.* Note de MM. **M. Keldych** et **Michel Lavrentieff**, présentée par M. Paul Montel.

1. Soit $\mathcal{D}$ un domaine de l'espace $M(x, y, z)$ limité par une surface jordanienne S, simple et fermé. Considérons deux suites de domaines

$$\mathcal{D}_1^{(1)},\quad \mathcal{D}_2^{(1)},\quad \ldots,\quad \mathcal{D}_n^{(1)},\quad \ldots;\qquad \mathcal{D}_1^{(2)},\quad \mathcal{D}_2^{(2)},\quad \ldots,\quad \mathcal{D}_n^{(2)},\quad \ldots,$$

limités par des surfaces analytiques, $\mathcal{D}_k^{(i)}$ par $S_k^{(i)}$ et telles que les $S_k^{(1)}$ sont extérieures à $\overline{\mathcal{D}} = \mathcal{D} + S$, les $S_k^{(2)}$ sont intérieures à $\mathcal{D}$, les $S_k^{(1)}$ et $S_k^{(2)}$ convergent uniformément (au sens de M. Fréchet) vers S pour $k \to \infty$. Attachons à chaque fonction continue $\varphi(x, y, z)$ deux suites de fonctions harmoniques

$$\begin{array}{lllll} P_1^{(1)}(M, \varphi), & P_2^{(1)}(M, \varphi), & \ldots, & P_n^{(1)}(M, \varphi), & \ldots; \\ P_1^{(2)}(M, \varphi), & P_2^{(2)}(M, \varphi), & \ldots, & P_n^{(2)}(M, \varphi), & \ldots, \end{array}$$

où la fonction $P_k^{(i)}(M, \varphi)$ est définie et harmonique dans $\mathcal{D}_k^{(i)}$ et coïncide avec $\varphi(M)$ sur la surface $S_k^{(i)}$.

Les suites $P_k^{(1)}$ et $P_k^{(2)}$ convergent vers deux fonctions harmoniques dans $\mathcal{D}$, soit $P^{(1)}(M, \varphi)$ et $P^{(2)}(M, \varphi)$ [1].

[1] Les fonctions $P^{(1)}$ et $P^{(2)}$ ne dépendent que des valeurs de φ sur S.

Définitions. — Nous dirons qu'un point M_0 de $\overline{\mathcal{D}}$ est un *point de stabilité* pour le problème de Dirichlet dans $\mathcal{D}$, si, quelle que soit la fonction continue φ, les valeurs limites de $P^{(1)}(M, \varphi)$ et $P^{(2)}(M, \varphi)$, pour $M \rightarrow M_0$, existent et sont égales.

S'il existe un point de stabilité intérieur à $\mathcal{D}$, alors chaque point intérieur à $\mathcal{D}$ est un point de stabilité; dans ce cas nous dirons que le problème de Dirichlet est stable à l'intérieur de $\mathcal{D}$.

Si chaque point de S est un point de stabilité, on peut démontrer que la suite $P_n^{(1)}(M, \varphi)$ converge uniformément vers φ sur S. Dans ce cas nous dirons que le problème de Dirichlet est stable dans le domaine fermé $\mathcal{D}$.

2. Indiquons quelques résultats concernant la stabilité du problème de Dirichlet.

Théorème I. — *Pour qu'un point régulier de* S (*par rapport au problème de Dirichlet*) *soit un point de stabilité, il est suffisant que le problème de Dirichlet soit stable à l'intérieur de* $\mathcal{D}$.

Corollaire. — *Pour que le problème de Dirichlet soit stable dans le domaine fermé* $\mathcal{D}$, *il faut et il suffit* 1° *que le problème de Dirichlet soit toujours possible dans* $\mathcal{D}$; 2° *que ce problème soit stable à l'intérieur de* $\mathcal{D}$.

Théorème II. — *Pour que le problème de Dirichlet soit stable à l'intérieur de* $\mathcal{D}$, *il est nécessaire et suffisant que l'ensemble des points d'instabilité de* S *soit de mesure harmonique nulle.*

Remarquons que chaque ensemble de points de S que l'on peut enfermer dans un système de sphères, dont la somme de diamètres est aussi petite que l'on veut, est de mesure harmonique nulle.

Théorème III. — *Il existe un domaine* $\mathcal{D}$, *dont la frontière* S *est une surface jordanienne d'aire finie et telle que le problème de Dirichlet est toujours possible dans* $\mathcal{D}$ *et est instable à l'intérieur de* $\mathcal{D}$.

De plus, le domaine $\mathcal{D}$ peut être construit de telle manière que l'ensemble E des points d'instabilité soit un ensemble de mesure superficielle nulle. D'après le théorème II, cet ensemble E est de mesure harmonique positive.

3. Soit E un ensemble ouvert, $E_1, E_2, \ldots, E_n, \ldots$ une suite d'ensembles ouverts convergeant vers E; E_n est contenu dans E et sa frontière S_n est formée d'un nombre fini de surfaces analytiques deux à deux sans points communs. Désignons par V_n la fonction harmonique, définie à l'extérieur de $E_n + S_n$, s'annulant à l'infini et se réduisant à l'unité sur S_n. Nous appelons *capacité intérieure* de l'ensemble ouvert E le nombre λ défini par

l'égalité

$$\lambda = \lim \frac{1}{4\pi} \iint \frac{dV_n}{d\nu} d\sigma,$$

ν étant la normale intérieure de S_n.

THÉORÈME IV. — *Soit* M *un point frontière du domaine* $\mathcal{D}$. *Désignons par* λ_k *la capacité intérieure de l'ensemble des points non situés dans* $\mathcal{D} = \mathcal{D} + S$ *et dont la distance à* M *est comprise entre* $1/2^k$ *et* $1/2^{k-1}$. *Alors,* M *est un point de stabilité ou non suivant que la série de terme général* $\lambda_k/2^k$ *diverge ou converge.*

4. La notion de stabilité du problème de Dirichlet est en rapport direct avec le problème de la représentation des fonctions par des séries de polynomes harmoniques.

THÉORÈME V. — *Lorsque le problème de Dirichlet est possible dans* $\mathcal{D}$, *pour que chaque fonction continue dans* $\overline{\mathcal{D}}$ *et harmonique dans* $\mathcal{D}$ *soit la limite d'une suite de polynomes harmoniques uniformément convergente dans* $\overline{\mathcal{D}}$, *il faut et il suffit que le problème de Dirichlet soit stable dans le domaine fermé* $\overline{\mathcal{D}}$.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur la détermination des trajectoires des particules d'eau dans l'écoulement à travers une pompe centrifuge.* Note de MM. **P. Dupuis**, **H. Guillemet** et **André Martinot-Lagarde**, présentée par M. Henri Villat.

Pour vérifier localement le bon fonctionnement d'une pompe, on cherche à déterminer la distribution de la vitesse de l'eau, spécialement, à l'entrée et à la sortie la vitesse par rapport au carter de la pompe (dite pour abréger *vitesse absolue*), et dans l'espace balayé par la roue la vitesse par rapport à la roue (dite pour abréger *vitesse relative*).

Par chronophotographie de grains de densité voisine de celle de l'eau, nous avons obtenu les trajectoires absolues approchées des particules d'eau; puis pour éviter la reconstitution, aisée mais longue, des trajectoires relatives correspondantes, nous avons déterminé celles-ci directement (*fig.* 1 et 2) par chronophotographie sur plaque tournante.

Dispositif expérimental. — Comme grains ayant, pour éviter les chocs au bord d'attaque des pales, une densité légèrement inférieure à celle de l'eau, nous avons choisi des grains d'acide stéarique, blancs sur fond noir.

La pompe est du type centrifuge; le diamètre de la roue est 300^{mm} et

celui de l'ouïe 160^{mm}. L'axe est vertical, la roue au-dessus de l'arbre, les pales fixées sur la joue inférieure, la joue supérieure soit transparente, soit inexistante. Le flan supérieur du carter est en glace, percée d'un trou qui forme l'ouïe.




Trois modèles de roue ont été essayés, sans volute à la sortie. Le nombre de Reynolds réalisé,

$$\frac{(\text{diamètre de l'ouïe}) \times (\text{vitesse périphérique})}{(\text{viscosité cinématique})},$$

était voisin de 500000.

L'eau est mue en circuit fermé dans une cuve de 1^{m} de diamètre. A la sortie de la pompe elle traverse un diaphragme qui sert à la mesure globale du débit et au réglage de l'orifice équivalent. Après son passage dans un redresseur, l'eau revient à l'ouïe avec une faible turbulence et sans rotation d'ensemble.

L'éclairage est réalisé par des lampes à incandescence survoltées.

Le faisceau lumineux incident est coupé, devant l'objectif, par un obturateur tournant; l'ordre de grandeur de la durée des instantanés et des coupures est fixé par le temps que met un grain à avancer de son diamètre, soit 0,001 à $0,003^{s}$. Ayant obtenu un bon contraste entre les grains et le fond noir jusqu'à un temps de pose de $0^{s},1$ environ, nous avons choisi une durée de coupure double de la durée des instantanés, pour qu'une prise de vue puisse durer $0^{s},3$, temps mis par un grain pour traverser la pompe.

Les obturateurs normaux des appareils photographiques sont déclenchés électriquement par le dispositif d'émission des grains.

Trajectoires absolues. — L'appareil photographique est placé au-dessus; une portion de la plaque est impressionnée par une image directe c'est-à-dire une projection horizontale, l'autre par une image après réflexion sur un miroir situé dans l'eau, c'est-à-dire une projection sur un plan voisin de la verticale. Un point blanc laissé sur la roue, sert de repère de temps.

Trajectoires relatives. — La plaque tourne seule, son axe de rotation confondu avec l'axe de la roue, et passant par le centre optique de l'objectif. L'étanchéité à la lumière est réalisée par chicanes.

Dans la traversée de la pompe, une même particule ne sort pas d'un secteur égal au plus au tiers du champ : aussi avons-nous pu augmenter le contraste en cachant les deux tiers de la pompe par un écran fixe. Un point blanc, laissé sur le carter, sert de repère de temps.

Mesure des vitesses. — Si l'on appelle vitesse réduite le rapport d'une vitesse à la vitesse périphérique de la roue, les photographies en projection horizontale donnent immédiatement la vitesse horizontale réduite, avec une erreur de ± 2 pour 100 près, due à l'incertitude sur la cote des grains.

Une seule photographie sur plaque tournante donne, pour telle roue sous tel orifice équivalent, une famille de trajectoires horizontales relatives, d'où résultent les angles d'entrée et de sortie, les zones de sillage des pales.

La double photographie sur plaque fixe permettrait de reconstituer la trajectoire absolue dans l'espace, donc de préciser la composante horizontale de la vitesse, et de déterminer la composante verticale. On voit si les trajectoires sont méridiennes au voisinage de l'ouïe, s'il y a contraction après l'ouïe, si dans la roue le courant décolle de la joue située du côté de l'ouïe.

Dans les pompes d'autres types, où la vitesse réduite dans l'ouïe est plus petite, les pales ne sont pas des portions de cylindres parallèles à l'axe : la même méthode serait applicable, à condition que les pales elle-mêmes soient transparentes.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Nouvelle méthode pour la mesure des débits à travers une conduite placée dans un courant d'air de vitesse uniforme.* Note de M. **Jacques Valensi**, présentée par M. Henri Villat.

Les mesures de débit se font habituellement en déterminant la répartition de la vitesse sur l'étendue d'une section droite de la conduite, en

particulier sur l'étendue de la section de sortie; une intégration donne le débit. Un tel procédé de mesure est d'application très laborieuse, il est en outre éminemment critiquable : d'une part en effet, les appareils anémométriques perturbent l'écoulement dans la conduite, d'autre part, les mesures sont effectuées dans des régions où le courant d'air est forcément turbulent, et l'interprétation des indications anémométriques est douteuse.

La méthode des fumées, telle que nous l'avons décrite ici à plusieurs reprises, fournit cependant un moyen très simple, très expéditif et de grande précision pour la mesure des débits.

Suffisamment en amont de la conduite, pratiquement à une distance de la section frontale de l'ordre de la plus grande dimension linéaire de cette section, le mouvement de l'air est rectiligne et uniforme : la mesure consiste à délimiter dans cette région une section droite du tube de courant qui pénètre à l'intérieur de la conduite. Le produit de la surface de cette section par la vitesse uniforme du courant (aisément mesurée à l'aide d'un Pitot) et par la masse spécifique de l'air donne évidemment le débit masse traversant la conduite.

Les chiffres ci-après concernent les mesures que, pour établir la méthode, nous avons effectuées dans le cas suivant :

La conduite est constituée par une boîte prismatique ouverte aux deux bouts, de section rectangulaire $200^{mm} \times 100^{mm}$, de longueur 490^{mm}.

Les parois de la boîte sont constituées par des planches d'une épaisseur de 22^{mm} dont les extrémités sont profilées à la façon d'une aile d'avion, ceci afin que l'écoulement de l'air autour des parois s'effectue sans décollement appréciable (au moins au voisinage de la section frontale).

Suivant quatre sections normales de la boîte, distantes entre elles de 100^{mm} environ, la première et la dernière étant à 100^{mm} environ des sections extrêmes de la boîte, peuvent être placés quatre châssis porteurs de toile métallique, de tôle perforée, ou de tout autre dispositif créant une obstruction partielle du conduit intérieur. La suspension de la boîte, dans le courant d'air de la soufflerie que nous utilisons, permet la mesure de la traînée de la boîte.

Une exploration préalable à l'aide d'un Pitot a montré que dans l'étendue d'une section normale de la veine située à 220^{mm} de la section d'entrée de la boîte, la vitesse restait constante. Nous avons alors placé l'extrémité d'un tube émetteur de fumée, légèrement en amont de cette section et nous avons constaté que dans cette région le tube de courant pénétrant dans la boîte était de section très sensiblement rectangulaire; il suffit dès lors pour avoir la surface de cette section d'en mesurer la hauteur et la largeur : cette mesure s'effectue sans difficulté en déplaçant convenablement le tube émetteur de fumées dans le plan vertical de symétrie de la boîte, puis dans le plan horizontal de symétrie de la boîte. L'erreur relative dans cette mesure de surface est, dans le cas particulier choisi, inférieure à 2 pour 100.

Les mesures ont été effectuées avec diverses combinaisons de châssis, les châssis étant garnis :

1° d'une toile métallique de caractéristiques suivantes : diamètre des fils $0^{mm},32$, (surface vide)/(surface totale) = 0,594.

2° d'une tôle d'épaisseur $0^{mm},10$, perforée de trous circulaires de diamètre $2^{mm},25$, (surface vide)/(surface totale) = 0,31.

3° d'une tôle d'épaisseur $0^{mm},10$, perforée de trous circulaires de diamètre $6^{mm},5$, (surface vide)/(surface totale) = 0,43.

Le tableau ci-dessous comporte les coefficients de traînée de la boîte, avec ou sans châssis, rapportés à la section intérieure de la boîte, c'est-à-dire à la surface des châssis; les coefficients de débit q exprimant le rapport des sections du tube de courant à la section intérieure de la boîte.

	Nombre de châssis....	0.	1.	2.	3.	4.
1	q	0,965	0,688	0,626	0,58	0,55
	C_x	0,137	0,495	0,566	0,586	0,590
2	q	0,965	0,426	0,362	0,346	0,334
	C_x	0,137	0,583	0,580	0,575	0,574
3	q	0,965	0,575	0,494	0,464	0,453
	C_x	0,137	0,594	0,602	0,600	0,604

(Les mesures ont été effectuées à la vitesse de 22 m/s.)

La méthode pourra être appliquée sans aucune difficulté, notamment aux importants cas pratiques suivants :

mesure des coefficients de débit des toiles métalliques;
mesure des coefficients de débit des radiateurs des moteurs d'avion ou d'automobile;
mesure des coefficients de débit des capotages de moteurs d'avion à refroidissement par l'air.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur la stabilisation automatique des avions.* Note de M. **René Hirsch**, présentée par M. Henri Villat.

La stabilisation automatique des avions peut être définie comme la recherche, en dehors de toute intervention du pilote :

a) en premier lieu, de la stabilité de l'avion, repéré par ses axes de référence, sur la trajectoire parcourue par son centre de gravité.

b) en second lieu, d'une trajectoire rectiligne, indépendante des perturbations de l'atmosphère, et correspondant à un mouvement rectiligne uniforme du centre de gravité.

Jusqu'à ces dernières années, on ne s'est guère astreint à résoudre que le premier problème, en établissant des avions indéformables, sur lesquels prennent naissance, à la rencontre d'une perturbation atmosphérique, des efforts tendant à leur conserver une position toujours la même, vis-à-vis de la direction du vent relatif.

Nous nous sommes proposé d'envisager le deuxième problème et d'examiner les moyens de soustraire automatiquement le centre de gravité, aux accélérations auxquelles il est exposé, par suite des variations d'état de l'atmosphère.

Considérons un aileron de courbure articulé sur une charnière portée par la voilure principale. La forme des lois de variation de la valeur du moment de charnière M, révélée dès 1928 par M. Toussaint, est très simple : c'est une fonction linéaire

de la pression dynamique $aV^2/2g$;
de l'incidence i de l'aile;
du braquage τ de l'aileron.

Pour un profil biconvexe symétrique

$$M = \frac{aV^2}{2g} S l \sigma^2 C_{m_c} \quad \text{avec} \quad C_{m_c} = ni + p\tau,$$

où

a est le poids spécifique de l'air;
g est l'accélération de la pesanteur;
V est la vitesse, i l'incidence de l'aile;
S la surface de l'aile, l sa profondeur;
σ la profondeur relative de l'aileron de courbure et τ son braquage;
n, p sont des coefficients numériques dépendant de σ et de la nature de l'aile.

Tout état instantané de l'atmosphère, considéré par rapport à l'avion, est caractérisé par les grandeurs i et V. Toute variation d'état se traduit donc par une variation de la valeur du moment de charnière, et l'aileron joue, de lui-même, le rôle d'organe détecteur de la perturbation.

Comme d'autre part la portance, élément majeur de la réaction de l'air, a pour expression

$$P = \frac{aV^2}{2g} S C_z \quad \text{avec} \quad C_z = A(i + mb)$$

(A et m sont des coefficients liés à la nature de la voilure et à la valeur de σ), l'aileron de courbure, par son braquage, est également régulateur de la sustentation. On peut donc chercher par son intermédiaire, à déceler les

perturbations (d'incidence ou de vitesse) et à puiser en elles l'énergie nécessaire au fonctionnement du système.

Aucune accélération de sustentation ne sera transmise au centre de gravité de l'avion, si la rencontre d'une perturbation engendre une rotation de l'aileron exactement suffisante pour annuler la variation de portance à redouter.

Le calcul a pour base la recherche de positions d'équilibre de l'aileron autour de sa charnière, toujours adaptées à l'état instantané de l'atmosphère, c'est-à-dire la recherche, pour toutes valeurs de i et V, de la condition de compatibilité des deux égalités

$$M = 0, \qquad P = P_0,$$

où P_0 représente la composante du poids de l'avion, normale à la trajectoire.

Il montre la nécessité de coupler la rotation de l'aileron au déplacement de surfaces aérodynamiques auxiliaires, autorégulatrices, ou à la déformation d'un système élastique de rappel (le coefficient d'élasticité pouvant d'ailleurs être nul, si les deux modes de régulation sont associés et si le choix des surfaces auxiliaires est convenable).

On constate alors la valeur très faible de l'inertie des équipages mobiles, vis-à-vis de l'inertie de l'avion entier. (La période d'oscillation de l'aileron, à la poursuite de sa position d'équilibre, est de l'ordre du trentième de celle de tangage de l'avion autour de son centre de gravité. Elle est de l'ordre du 1/300e de la période du mouvement du centre de gravité autour de sa trajectoire moyenne.) L'amortissement du mouvement propre de l'aileron asservi est important.

On est donc fondé à considérer le centre de gravité comme effectivement soustrait aux accélérations parasites dues aux rafales.

Par ailleurs, la disposition des organes peut être aménagée pour conserver à l'avion, les propriétés de stabilité sur la trajectoire, et de manœuvrabilité, exigées habituellement, en conformité avec les réflexes normaux des pilotes. On peut également faire en sorte d'annuler les effets, sur l'équilibre transversal, des rafales dissymétriques.

PHYSIQUE COSMIQUE. — *Mécanisme de production des gerbes cosmiques.* Note ([1]) de MM. **Pierre Auger**, **Paul Ehrenfest Jr.**, **André Freon** et Mme **Thérèse Grivet**, présentée par M. Jean Perrin.

1. Depuis l'observation par Skobelzyn, en 1928, des trajectoires associées de rayons cosmiques, l'étude des gerbes, c'est-à-dire des projections simultanées de groupes de corpuscules ionisants lors de l'absorption des rayons cosmiques par la matière, a fait l'objet de nombreux travaux. Partant de l'image qualitative suivant laquelle les électrons de grande énergie subiraient le freinage avec radiation dans leur passage au voisinage des noyaux, les photons produits se matérialisant ensuite en paires d'électrons, Bhabha et Heitler ont pu donner récemment ([2]) un calcul de la formation des gerbes par des cascades successives de ces processus. Nous voudrions montrer que certains de nos résultats, obtenus avec des compteurs en coïncidences, peuvent être expliqués par cette théorie.

2. Il est possible, par des dispositions géométriques convenables de compteurs, de sélectionner des groupes de trajectoires plus ou moins nombreux. Ainsi, avec quatre compteurs disposés comme le montre le schéma *c* de la figure I, seules les gerbes de trois branches ou plus, provenant de l'écran (voûtes de plomb) sont enregistrées. En supprimant un des compteurs (schéma *b*), les gerbes de deux rayons sont comptées. Avec ces arrangements, nous avons obtenu à Paris les courbes de nombre de gerbes en fonction de l'épaisseur de l'écran de plomb de la figure I. Le maximum de la courbe *b*, pour deux rayons, se place vers 15^{mm}, tandis que celui de la courbe *c*, pour trois rayons, se place vers 23^{mm}. Le résultat qui est en accord avec des mesures précédemment obtenues avec d'autres appareils et des dispositions géométriques analogues ([3]), vérifie les prévisions de Bhabha et Heitler.

3. On sait ([4]) que des compteurs placés en disposition verticale donnent un nombre de coïncidences accru si l'on place les écrans minces de matière dense au-dessus (schéma a_1, *fig.* I), c'est ce que montre la courbe Pb/O de

([1]) Séance du 31 mai 1937.

([2]) *Proc. Roy. Soc.*, 159, 1937, p. 432; Carlson et Oppenheimer, *Phys. Rev.*, 51, 1937, p. 220.

([3]) *J. de Physique*, 7e série, 6, 1935, p. 230; 7, 1936, p. 62.

([4]) Maas, *Phys. Zeits.*, 35, 1934, p. 858; Kulenkampff, *Phys. Zeits.*, 36, 1936, p. 786; *J. de Physique*, 7e série, 7, 1936, p. 61.

la figure II obtenue au Jungfraujoch avec des écrans de plomb. Ces écrans superposés ayant cependant un rôle absorbant, on peut mettre celui-ci en évidence en plaçant le plomb entre les compteurs (schéma a_2, *fig.* I) ce qui donne la courbe O/Pb de la figure II. La différence des nombres de coïncidences dans ces deux dispositions correspond à une production de

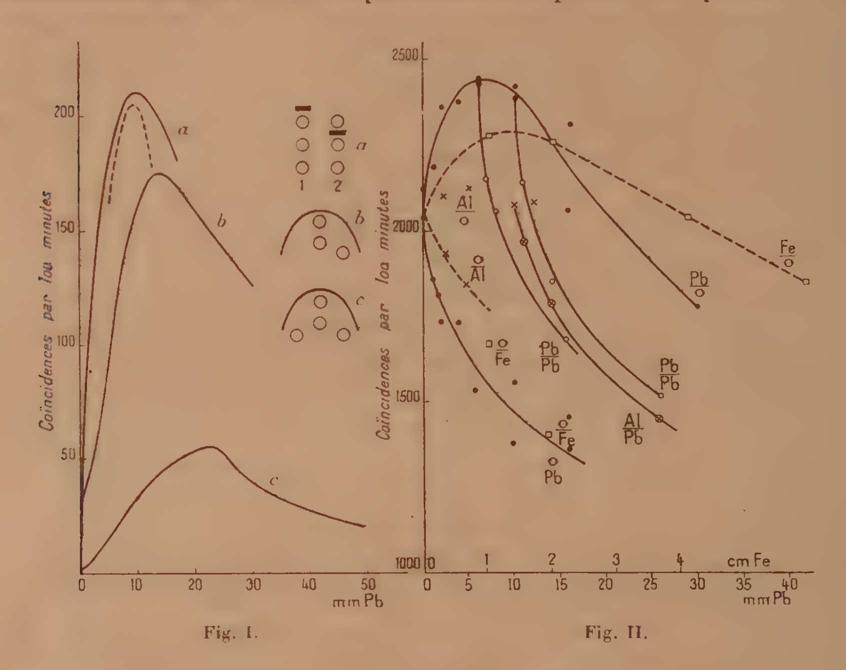


Fig. I. Fig. II.

rayons ionisants dans l'écran superposé, c'est-à-dire que le nombre de particules sortant d'un écran mince de matière de poids atomique élevé (plomb) est plus grand que celui de particules émergeant d'une substance de poids atomique faible (air, aluminium). Ceci est en accord avec le calcul qui montre que les cascades de gerbes se prolongent plus loin, pour des énergies plus petites, dans le plomb (jusqu'à $E = 10^7$ eV) que dans l'air ($E = 1{,}5.10^8$ eV). Cet effet est particulièrement visible dans les premières portions des courbes Pb/O et O/Pb de la figure II. Si l'on soustrait les ordonnées de ces courbes l'une de l'autre on obtient une sorte de courbe de Rossi pour la production de secondaires en nombre quelconque à partir de 1; c'est la courbe *a* de la figure I, obtenue au Jungfraujoch qui montre un maximum vers 10^{mm} (ordonnées en échelle arbitraire). Des mesures faites à Paris avec les appareils qui ont servi pour les courbes *b*

et c de la figure I ont donné la courbe pointillée qui montre la même situation du maximum.

La variation de la limite inférieure d'énergie E avec le poids atomique des écrans explique l'effet moins accentué des substances de poids atomique faible, fer (courbe Fe/O), aluminium (courbe Al/O). (Les densités superficielles des écrans sont portées en abscisses.) Au contraire, l'absorption dans la substance est de même ordre (□ Fe, × Al).

4. On peut tirer des calculs une autre conclusion relative à l'absorption des rayons de gerbes. Comme les cascades cessent dans l'aluminium pour des énergies plus élevées que dans le plomb, il manque dans les gerbes sortant de l'aluminium le groupe de corpuscules d'énergie comprise entre 10^7 et 10^8 électron-volts qui émerge du plomb. Cela explique la forte absorption des rayons de gerbes produits dans le plomb, dans les premiers millimètres de plomb que l'on interpose entre les compteurs, comme le montre la courbe Pb/Pb de la figure II, où l'on superpose d'abord 10^{mm} de plomb (ou 6 sur l'autre courbe) avant d'interposer des écrans absorbants. Avec une épaisseur équivalente (40^{mm}) d'aluminium superposé, l'absorption des gerbes produites est beaucoup moins rapide pour les premiers millimètres d'écran de plomb [courbe Al/Pb (*fig.* II)]. Au contraire, les rayons d'énergie plus élevée, capables de traverser plusieurs millimètres de plomb, sont en nombre comparable dans les deux cas.

5. Cet ensemble expérimental est fortement en faveur du mécanisme de production de gerbes indiqué par Bhabha et Heitler, pour les rayons cosmiques mous, c'est-à-dire le groupe d'électrons et de photons présent dans la basse atmosphère.

MAGNÉTISME. — *Étude thermomagnétique des complexes*

$S^2O^8[Ag_x Cd_y 4C^5H^5N]$.

Note (1) de MM. **Nicolas Perakis** et **Léandre Capatos**, transmise par M. Pierre Weiss.

I. Nous avons déterminé (2) les moments atomiques des ions Ag^{II} et Cu^{II} et fait, en outre, une étude thermomagnétique du système Ag^{II} — Cu^{II}. Les

(1) Séance du 19 mai 1937.

(2) N. Perakis et L. Capatos, *J. Phys.*, 7e série, 7, 1936, p. 391-400.

sels mixtes étudiés étaient des persulfates tétrapyridinés d'argent et de cuivre, de formule

$$S^2O^8[Ag^x Cu^y 4 C^5H^5N],$$

où x et y varient entre zéro et un.

II. Dans le système Ag^{II} — Cu^{II}, les deux constituants étant paramagnétiques, il nous a paru intéressant d'étudier des combinaisons mixtes où l'un de ces deux ions paramagnétiques serait associé à un ion diamagnétique. C'est ainsi que nous avons été amenés à étudier le système Ag^{II} — Cd^{II}. Ici encore, les combinaisons mixtes sont du type

$$S^2O^8[Ag^x Cd^y 4 C^5H^5N].$$

Les complexes étudiés ont été préparés et analysés par nous. Pour les mesures magnétiques, nous avons utilisé la méthode d'attraction dans un champ non uniforme. Nous avons pris l'eau comme substance étalon. La correction du diamagnétisme du reste de la molécule a été faite à partir des diamagnétismes de l'ion cadmium, de la pyridine et du persulfate de potassium. L'intervalle de température exploré s'étend de la température ordinaire à la température de l'air liquide.

III. *Résultats.* — Le tableau ci-après traduit sommairement les résultats de l'étude thermomagnétique de ces combinaisons mixtes d'argent et de cadmium divalents :

a. On constate que l'ion Ag^{II} possède, en solution très étendue dans le cadmium, un *paramagnétisme constant* très grand.

b. En solution plus concentrée, dans l'intervalle ($x = 0,15$, $x = 0,27$), l'ion Ag^{II} a un paramagnétisme variable. Son moment varie rapidement avec la concentration : de l'ordre de 12 à 13 magnétons pour $x = 0,15$, ce moment n'est plus que de 9,6 magnétons environ pour $x = (0,24 \rightarrow 0,27)$.

Toutefois, dans l'intervalle ($x = 0,15$, $x = 0,20$), on observe une grande instabilité magnétique, manifestée par de fréquents déplacements du point de Curie, non accompagnés en général de changements notables de la constante de Curie. Cette instabilité et la faible variation de χ avec la température ont rendu les mesures magnétiques très pénibles et en ont considérablement limité la précision. Les moments trouvés pour l'ion Ag^{II}, à partir des mélanges $x = 0,15$, $x = 0,19$, $x = 0,20$, sont beaucoup plus des ordres de grandeur que des valeurs précises.

$S_2O_8(Ag_xCd_y\,4C_5H_5N)$. x.	y.	Intervalle de température.		Point de Curie. Θ.	Constante atomique de Curie. C_A.	Moment atomique en magnétons de Weiss. p_W.
0	1	294	195° K.	Diamagnétique : $\chi_A = -15{,}0.10^{-6}$.		
0,04	0,96	292	194	Paramagnétique : $\chi_A = +1.242.10^{-6}$, paramagnétisme constant.		
0,15	0,85	293	91	−265°	0,754	12,2
		292	194	−157	0,809	12,6
		290	194	−117	0,767	12,3
0,19	0,81	292	249	−206	0,581	10,7
		195	91	−118	0,554	10,5
0,20	0,80	293	249	−171	0,623	11,1
		194	91	−141	0,634	11,2
0,21	0,79	291	85	−44	0,576	10,7
0,24	0,76	294	91	−16	0,458	9,5
0,27	0,73	292	90	−15	0,479	9,7
0,51	0,49	291	91	−34	0,442	9,35
0,57	0,43	293	89	−33	0,453	9,46
0,69	0,31	293	89	−27	0,434	9,26
0,77	0,23	293	91	−36	0,456	9,49
0,79	0,21	293	90	−33	0,442	9,35
0,91	0,09	295	90	−33	0,437	9,29
0,93	0,07	293	89	−40	0,441	9,34
1	0	294	84	−26	0,420	9,11

c. Dans l'intervalle $[x \geqq (0{,}24 \rightarrow 0{,}27), x \leqq 1]$, le moment varie très peu avec la concentration, on peut même dire qu'il y est pratiquement constant. La valeur moyenne du moment dans cet intervalle est supérieure de 0,3 magnéton à celle trouvée pour l'ion Ag^{II} à l'état non combiné ($x = 1$).

On peut admettre que, dans cet intervalle au moins, les ions Ag^{II} et Cd^{II} forment des cristaux mixtes.

d. Si l'on voulait maintenant représenter graphiquement la relation (moment-concentration), on obtiendrait, en première approximation, deux droites se coupant aux environs de $x = (0{,}22 \rightarrow 0{,}26)$. Ces deux droites seraient peu inclinées, l'une sur l'axe des concentrations, l'autre sur l'axe des moments. Cette dernière droite, extrapolée jusqu'à $x = 0{,}1$, eût donné, pour cette valeur de x, un moment de 14 magnétons. Ainsi, tout

se passerait comme si cette droite traduisait la mise hors jeu progressive, bien que très rapide, d'un électron.

c. La variation du point de Curie avec la concentration rappelle celle du moment, du moins dans l'intervalle ($x = 0,15$, $x = 1$).

THERMOCHIMIE. — *Sur la chaleur de formation des hydrocarbures.* Note de M. **Marcus Brutzcus**, présentée par M. Jean Perrin.

Par chaleur de formation (Ch_f) d'un hydrocarbure $C^m H^n$, on entend la différence entre la puissance calorifique de ses atomes C et H [$P_{at}(C^m H^n)$] et la puissance calorifique de l'hydrocarbure $C^m H^n$ [$P_{cal}(C^m H^n)$]. Mais cette définition ne fixe pas l'état dans lequel les atomes C et H doivent être pris.

Généralement on part de l'atome C en état solide [$P_{cal}(C_s) = 94,4\ K_{cal}$] et de l'hydrogène en état moléculaire [$P_{cal}(H^2) = 67,426\ K_{cal}$] quoique ce point de départ donne des valeurs négatives pour différents hydrocarbures (p. ex. C^2H^2, C^2H^4, C^3H^6 et quelques autres).

Dans mes Notes précédentes sur la Thermochimie des hydrocarbures [1] il est choisi comme point de départ l'atome C monoatomique gazeux [$P_{cal}(C_g) = 134,69\ K_{cal}$] et l'hydrogène moléculaire [$P_{cal}(H^2) = 67,426\ K_{cal}$],

(1) $$Ch_f = [m P_{cal}(C_g) + {}^1/_2\, n P_{cal}(H^2)] - P_{cal}(C^m H^n) = [m\ 134,69 + {}^1/_2\, n 67,426] - P_{cal}(C^m H^n) \quad (^2).$$

Dans les Notes mentionnées ci-dessus, il a été établi une équation (p. 492) pour la valeur énergétique intrinsèque de toutes les liaisons de mol-g d'un hydrocarbure $C^m H^n$ qui, en prenant en considération l'équation (1), peut être écrite

(2) $$\Sigma L_i(C^m H^n)_{int} = Ch_f + [{}^1/_2 n + 4m - m'] . 102,72\ K_{cal}.$$

---

[1] *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 490, 574, 859.

[2] Le chiffre 134,69 ($2 \times 67,345$, qui est la puissance calorifique de la transformation $CO \rightarrow CO^2$) peut être considéré comme une valeur thermochimique expérimentale, en prenant en considération l'équation thermochimique

$$2CO \rightarrow CO^2 + C_{sol} + \sim 40\ K_{cal}.$$

En ce qui concerne l'hydrogène, on part de l'hydrogène moléculaire (seul mesurable), quoique dans les hydrocarbures H soit en état atomique, c'est la raison pour quoi dans toutes les équations figure le membre $+ 1/2 n . 102,72$.

Pour les corps saturés et aromatiques $m'=0$, oléfiniques $m'=1$, acéthyléniques $m'=2$. Dans cette équation $\Sigma L(C^m H^n)_{int}$ est la valeur intrinsèque; pour arriver à la valeur réelle (voir p. 492), il faut en déduire pour chaque série les quantités ci-dessous :

Séries non cycliques	paraffinique.	oléfinique.	acétylénique.
Le deuxième membre [éq. (2)]	$(1/2\,n+4m)\,102,72$	$(1/2\,n+4m-1)\,102,72$	$(1/2\,n+4m-2)\,102,72$
A déduire (p. 492)	$(1/2\,n+m-1)\,102,72$	$(1/2\,n+m-1)\,102,72$	$(1/2\,n+m-1)\,102,72$
Reste	$(3m+1)\,102,72$	$3m\,102,72$	$(3m-1)\,102,72$
La formule générale	$C^m H^{2m+2}$	$C^m H^{2m}$	$C^m H^{2m-2}$
Le nombre de liaisons (S)	$3m+1$	$3m$	$3m-1$

Séries cycliques	saturée.	non saturée.	aromatique.
Le deuxième membre [éq. (2)]	$(1/2\,n+4m)\,102,72$	$(1/2\,n+4m-1)\,102,72$	$(1/2\,n+4m)\,102,72$
A déduire (p. 492)	$(1/2\,n+m)\,102,72$	$(1/2\,n+m)\,102,72$	$(1/2\,n+1\,1/2\,m)\,102,72$
Reste	$3m\,102,72$	$(3m-1)\,102,72$	$2\,1/2\,m\,102,72$
La formule générale	$C^m H^{2m}$	$C^m H^{2m-2}$	$C^m H^m$
Le nombre de liaisons (S)	$3m$	$3m-1$	$2\,1/2\,m$

Il s'ensuit de cette table que, pour les valeurs énergétiques *réelles* de toutes les liaisons de mol-g d'hydrocarbure $C^m H^n$ de quelque série que ce soit, l'équation suivante est valable :

$$\Sigma L_i(C^m H^n)_r = Ch_f + S.102,72\ K_{cal}. \tag{3}$$

$$L_i(C^m H^n)\ \text{moyenne} = Ch_f/S + 102,72\ K_{cal}. \tag{4}$$

Il faut mentionner que, pour les corps non saturés, les deux valences inactives de chaque atome C bivalent doivent être comptées pour une liaison (p. 859). Il y est aussi démontré que $S=2M$, où M est la quantité de molécules d'oxygène nécessaire pour brûler la molécule $C^m H^n$. Donc

$$L_i(C^m H^n)\ \text{moyenne} = Ch_f/2M + 102,72. \tag{5}$$

Page 860, une autre équation a été déduite,

$$2L_i(C^m H^n)\ \text{moyennes} = 340,2 - R_{cal}(C^m H^n). \tag{6}$$

Il s'ensuit des équations (5) et (6) que

$$Ch_f/M + R_{cal}(C^m H^n) = 134,76\ K_{cal}. \tag{7}$$

Mais, par définition,

$$Ch_f = P_{at}(C^m H^n) - MR_{cal}(C^m H^n),$$

$$P_{at}(C^m H^n)/M = 134,76\ K_{cal}, \tag{8}$$

indépendamment de la série à laquelle l'hydrocarbure $C^m H^n$ appartient.

Corps s............	CH^4.	C^2H^4.	C^2H^2.	C^6H^6.	CH^2.
Contrôle numérique de l'équation (5).					
$Ch_f/2M$ (p. 492).........	14,48	12,0	5,04	14,93	15,13
$L_t(C^mH^n)$ moyen.........	117,20	114,72	107,76	117,65	117,85
Calculée (p. 861).........	117,20	114,73	107,78	117,66	117,87
Contrôle numérique de l'équation (8).					
$P_{at}(C^mH^n)/M$ (p. 492)....	134,77	134,74	134,73	134,72	134,75

De l'équation (3) on peut déduire que, pour former deux valences qui sont nécessaires pour une liaison, il faut dépenser, dans le cas de l'hydrogène comme dans le cas du carbone, 102,72 K_{cal}. A la formation d'une liaison C-C environ 120,78 K_{cal} et à la formation de C-H environ 116,34 K_{cal} se dégagent. A la formation d'un hydrocarbure C^mH^n en partant de C neutre et H^2, la différence se dégage en dehors, et c'est cette différence qui forme la chaleur de formation du corps.

L'équation (8) indique la stricte égalité de l'énergie qui se dégage lors de la combustion de l'atome C neutre, monoatomique et gazeux avec celle qui se dégage lors de la combustion de $2H^2$.

Il va sans dire que toutes les valeurs numériques indiquées dans cette Note comme dans les Notes antérieures, ne sont valables que pour la température d'environ 25° C.

CHIMIE PHYSIQUE. — *La tension superficielle de l'eau et celle de l'eau lourde.* Note de MM. **J. Timmermans** et **H. Bodson**, présentée par M. Georges Urbain.

Nous nous sommes proposé de mesurer la tension superficielle de l'eau ordinaire et celle de l'eau lourde et leur variation en fonction de la température.

Pour l'eau, trois méthodes ont été employées simultanément : l'ascension capillaire, avec des expériences de contrôle dans cinq appareils différents (¹), la pression gazeuse dans une bulle (²), et le poids de la goutte (³). Pour l'eau lourde, seule la méthode des ascensions capil-

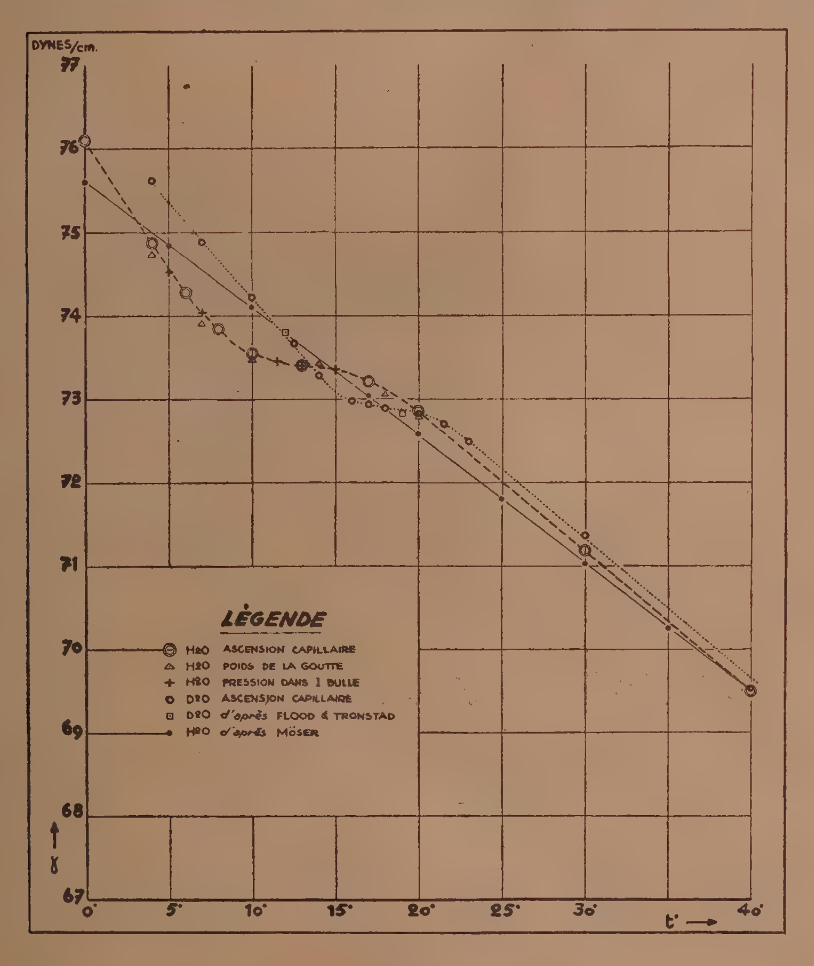
(¹) W. Richards et L. B. Coombs, *J. Am. Chem. Soc.*, **37**, 1915, p. 1656.

(²) S. Sugden, *J. Chem. Soc. London*, **119**, 1921, p. 1483, et **121**, 1922, p. 858.

(³) W. D. Harkins et F. E. Brown, *J. Am. Chem. Soc*, **41**, 1919, p. 499.

laires a été employée avec un seul des appareils déjà utilisés pour l'eau ordinaire.

L'eau utilisée était de l'eau bidistillée. Les appareils étaient toujours



remplis par siphonement, de manière à éléminer tout risque de contamination. L'eau lourde, d'origine norvégienne, à 99,70 pour 100 D^2O ($d_4^{20} = 1,10526$) peut être considérée comme pure au point de vue de la tension superficielle, à cause de la faible différence des valeurs de cette constante, pour l'eau ordinaire et pour l'eau lourde. L'eau lourde a été distillée directement dans l'appareil, sous pression réduite, en prenant

soin d'éviter tout contact humide, à cause de la grande hygroscopicité du produit.

On trouvera sur le graphique ci-dessus les valeurs de Möser (4) pour l'eau ordinaire, les valeurs de H. Flood et L. Tronstad (5) pour l'eau lourde et nos valeurs pour ces deux corps.

Pour l'eau, nous avons constaté avec étonnement que les valeurs de γ indiquées dans les diverses tables de constantes, ne sont basées, dans l'intervalle de 0° à 20°, que sur les mesures d'un seul expérimentateur, Möser, dont les valeurs se placent sur une droite. Très rares sont les physiciens qui avaient réalisé antérieurement des séries de mesures de ce genre entre 0 et 20°, et leurs résultats correspondent à peu près à une variation linéaire de γ en fonction de la température. Ce sont : C. Brunner (6), C. Wolf (7) et J. L. R. Morgan et A. D. Mc Afee (8).

Nos mesures au contraire montrent à 13° une anomalie bien nette. La divergence entre nos résultats et ceux des auteurs précédents reste sans explication.

Pour l'eau lourde, nous avons obtenu une courbe de même allure que celle de l'eau, mais l'anomalie se situe à 17°. Au-dessus de 25°, la courbe coïncide avec celle de l'eau ordinaire. La valeur indiquée à 20° par P. W. Selwood et A. A. Frost (9) et obtenue par extrapolation à 100 pour 100 D_2O, des résultats trouvés sur des solutions aqueuses concentrées, est manifestement trop basse. H. Flood et L. Tronstad, qui ont étudié un échantillon d'eau lourde, de même provenance que le nôtre, trouvent les mêmes résultats que nous.

De la connaissance de la tension superficielle, de la température critique et de la densité, on peut, par la formule de W. Ramsay et J. Shields (10), déduire le coefficient d'association à l'état liquide. Comme température critique de l'eau et de l'eau lourde nous avons accepté les valeurs de Riesenfeld et T. L. Chang (11). Les coefficients d'association de l'eau et de l'eau lourde, calculés de 10° en 10°, dans l'intervalle 20°-80°, fournissent

(4) *Ann. Phys.*, 4e série, 82, 1927, p. 993.
(5) *Z. phys. Chem.*, 175 A, 1936, p. 347.
(6) *Pogg. Ann.*, 70, 1847, p. 481.
(7) *Pogg. Ann.*, 102, 1857, p. 571.
(8) *J. Am. Chem. Soc.*, 33, 1911, p. 1275.
(9) *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 4335.
(10) *Proc. Roy. Soc.*, 56, 1894, p. 171.
(11) *Z. phys. Chem.*, 28 B, 1935, p. 408.

pour l'eau une valeur moyenne de 3,0. Pour l'eau lourde la valeur est de 2,9.

En résumé, nous voyons qu'à peu de chose près, l'eau lourde se comporte à ce point de vue également comme l'eau ordinaire, si l'on tient compte du décalage des points de fusion et d'ébullition des deux corps.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Variations des constantes mécanochimiques des carbures benzéniques le long de la courbe de vaporisation de l'origine à* $74^{cm},5$ *de* Hg. Note (¹) de M. G. **Duch**, présentée par M. Jean Perrin.

Nous avions montré (²) qu'à la température de l'ébullition sous la pression de $74^{cm},5$ de Hg, la loi d'attraction de deux granules moléculaires liquides, seuls, l'un d'eux étant au point fixe, avait pour expression

$$(3)\qquad F = k^n m^2 D i^{-n}.$$

Nous avons vérifié expérimentalement cette loi à *ce point d'état* pour divers homologues de la famille des carbures benzéniques. En nous aidant des Tables des Constantes, nous avons vérifié son exactitude pour les autres points de la courbe de vaporisation (³).

Nous avons ainsi calculé nos constantes à partir de ces valeurs expérimentales pour le benzène, toluène, *o*-, *m*- et *p*-xylènes.

Si nous traçons les courbes de vaporisation de ces liquides dans le plan p et t, nous observons que *le lieu des points isodynamiques* (mêmes valeurs des Constantes n, k et K^{-3}) est une isobare parallèle à l'axe des températures.

L'étude expérimentale des constantes mécanochimiques n et K^{-3} avec les pressions de vaporisation nous a permis de déduire :

(¹) Séance du 7 juin 1937.

(²) *Comptes rendus*, **202**, 1936, p. 1977. Dans cette étude, si l'un des granulés reste solidaire d'un point fixe, la relation (4) devra s'écrire

$$(4)\qquad f_v = \frac{\Sigma f}{1 + 2\left[2^{-\left(\frac{n+1}{2}\right)} + 5^{-\left(\frac{n-1}{2}\right)} + 10^{-\left(\frac{n-1}{2}\right)} + \ldots + (1+q^2)^{-\left(\frac{n-1}{2}\right)}\right]} = \frac{\Sigma f}{\Omega},$$

et la relation finale se lira

$$f_v = \frac{\Omega}{\Sigma f} = \frac{2 A r_2}{\Omega}.$$

(³) Pressions de vaporisation, *Critical Annual Tables*, III, p. 220; tensions superficielles, *ibid.*, IV, p. 454; densités et dilatations, *Landolt*, II, p. 1235.

Dans l'intervalle, origine, $74^{cm},5$ de Hg, suivant la courbe de vaporisation. à la précision des mesures actuelles (1 pour 100 environ), *la puissance d'attraction n et la constante mécanochimique* K^{-3} *sont respectivement fonctions linéaires de la pression de vaporisation.*

Ainsi

$$(9)\qquad n = 5,46 + 0,004855 . p_{cm\,Hg},$$

$$(10)\qquad K^{-3} = (3,87 + 0,1365 . p_{cm\,Hg}) . 10^{5},$$

d'où l'on déduit

$$(11)\qquad K^{-3} = (28,12 . n - 149,65) . 10^{5}.$$

Les droites représentatives de ces fonctions linéaires passent par les valeurs moyennes déduites des deux tableaux ci-dessous. Le premier correspond aux valeurs des Tables. le deuxième à des mesures personnelles.

Pression d'ébullition, $7^{cm},463$ de Hg.

Liquides.	n. Relation (6).	Ω. Relation (4) ([2]).	k. Relation (3).	$K^{-3}.10^{-5}$. Relation (7).
Benzène	5,496	1,2226	0,4445	4,945
Toluène	»	»	0,4447	4,955
o-Xylène	»	»	0,4602	4,760
m-Xylène	»	»	0,4621	4,83
p-Xylène	»	»	0,4648	4,96
Mésitylène	»	»	–	–
Pisocymène	»	»	–	
			Moyenne	4,9

Pression d'ébullition, $74^{cm},5$ de Hg.

Liquides.	n. Relation (6).	Ω. Relation (4) ([2]).	k. Relation (3).	$K^{-3}.10^{-5}$. Relation (7).
Benzène	5,82	1,1975	0,18957	14,00
Toluène	»	»	0,18972	14,00
o-Xylène	»	»	0,18964	14,03
m-Xylène	»	»	0,18950	13,99
p-Xylène	»	»	0,18955	13,99
Mésitylène	»	»	0,18965	13,98
Pisocymène	»	»	0,18967	14,02
			Moyenne	14,00

Dans ces conditions, il est possible de déterminer la masse moléculaire M d'un carbure benzénique par la mesure de sa densité D et de sa tension

superficielle A à une température t comprise entre les températures de sa courbe de vaporisation correspondant aux limites stipulées.

De la relation mécanochimique (7), nous déduisons

$$(12) \qquad M = \left(K^{-3}\frac{D^{n+1}}{A^3}\right)^{\frac{1}{n-3}}.$$

La courbe de vaporisation nous donnera la pression de vapeur qui correspond à la température t. La relation (9) nous donnera n et la relation (11) K^{-3} en fonction de n. Nous pourrons ainsi calculer M avec beaucoup de précision, sous la réserve que la courbe de vaporisation du carbure considéré ait été tracée avec soin.

Ces notions simplifient davantage la mesure mécanochimique des masses moléculaires des liquides (3) par leur extension aux autres familles chimiques.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les points de transformation des verres.* Note de MM. **Paul Bary** et **Jean Herbert**, présentée par M. Georges Urbain.

Il résulte des nombreux travaux faits dans ces dernières années sur les corps vitreux et, en particulier, sur les verres, que la fusion de ces matières n'est pas un phénomène continu, comme on l'a cru longtemps, mais qu'elle présente des points singuliers correspondant à des changemements brusques de valeurs de certaines propriétés physiques.

Un premier point de transformation T_1 s'observe lorsque la substance commence à devenir déformable par pression, c'est-à-dire plastique; un second point T_2, au moins dans le cas des verres, a été observé par H. Le Chatelier (1) en analysant les résultats obtenus par Washburn et Shelton et par S. English (2), dans les mesures de viscosité de nombreux verres en fonction de la température entre environ 500° et 1400°.

L'existence de ces deux points conduit à faire une distinction nette entre la viscosité, où coefficient de frottement intérieur, et la plasticité des corps demi-solides qui ne sont déformables que sous un effort minimum et ne

(3) *Annales Guebhard Séverine*, **12**, 1936, p. 103.

(1) *Comptes rendus*, **179**, 1924, p. 517; *Ann. de Phys.*, **3**, 1925, p. 5.

(2) *J. Soc. Glass. Technol.*, **7**, 1923, p. 25, et **8**, 1924, p. 205.

reprennent pas d'eux-mêmes, à température constante, une surface plane et horizontale. Nous avons dans ce but repris l'étude des résultats expérimentaux par une méthode un peu différente.

Pour la partie comprise entre T_1 et T_2, nous avons observé que, si l'on portait les plasticités exprimées par $\text{Log}\,10^{13}/\eta_1$ en fonction de $\text{Log}\,T$, η_1 étant la viscosité exprimée en poises, obtenue par allongement d'une tige de dimension connue sous une certaine tension, et T la température d'expérience, on obtenait une droite correspondant à la relation

$$\text{Log}\,\frac{10^{13}}{\eta_1} = A\,\text{Log}\,\frac{T}{T_1} \qquad \text{avec} \quad A = \frac{\text{Log}\,\frac{10^{13}}{\eta_2}}{\text{Log}\,\frac{T_2}{T_1}},$$

η_2 étant la viscosité au point T_2.

En admettant, comme on le fait habituellement, que la valeur au point T_1, pour tous les corps vitreux, soit de 10^{13} poises, on peut calculer la valeur de T_1 pour $\text{Log}\,10^{13}/\eta = 0$.

Nous avons vérifié ainsi que pour toute une série de verres étudiés par English dans lesquels, la teneur en silice étant constante, on faisait varier les proportions relatives de chaux et de soude, la plasticité se représente par une série de droites parallèles entre elles et coupant l'axe des Log T au point T_1 de chacun des verres.

Les valeurs de T_1 trouvées ainsi sont en bon accord avec les résultats fournis par d'autres méthodes pour quelques-uns d'entre eux. Par exemple, nous trouvons dans le Mémoire de Rencker [3], pour un verre (n° 6) de composition très voisine de celle du verre (n° 9) de English, la valeur T = 550°, alors que notre graphique donne 540°. Pour un verre de silice-soude (n° 2, p. 51), Rencker trouva T = 470°, alors qu'on déduit de la courbe des viscosités de English (verre n° 1) T = 466°.

Les mêmes observations ont été faites sur la série des verres silice-magnésie-soude.

Les points de transformation T_2 des verres sont fixés par les expériences avec beaucoup moins de précision que les points T_1; mais en admettant qu'ils se produisent à une valeur constante de la fluidité, on observe, dans les valeurs calculées de T_2, des écarts trop grands avec les nombres trouvés par Le Chatelier pour que l'on puisse les prendre en sérieuse considération. En fait, dans la série des verres silice-chaux-soude, les points T_2 d'expé-

---

(3) E. RENCKER, *Thèse*, Paris, 1935.

rience correspondent à des valeurs de $\text{Log}\,10^{13}/\eta_2$ comprises entre 7,70 et 8,72; la moyenne de ces nombres étant de 8,2 on peut calculer T_2 connaissant T_1 et la constante A.

Les valeurs obtenues ainsi diffèrent parfois de plus de 50° de celles d'expérience, mais elles peuvent être suffisantes pratiquement pour déterminer *a priori* les limites de la phase de plasticité des verres des catégories étudiées, avec la seule connaissance des points T_1 de transformation.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Dissociation ionique des halogénures alcooliques.* Note [1] de MM. **Albert Tian** et **Édouard Gand**, présentée par M. Jean Perrin.

On sait depuis très longtemps qu'en solution aqueuse l'iodure d'éthyle précipite le nitrate d'argent et l'on a toujours admis que ce fait était la conséquence de l'hydrolyse préalable de l'ester. Aussi les nombreux expérimentateurs [2] qui ont étudié la précipitation des halogénures par un sel d'argent ont généralement opéré dans des solvants organiques exempts d'eau, et se sont préoccupés uniquement de la cinétique de la réaction directe des halogénures sur le sel d'argent. Si de l'eau a été utilisée par quelques auteurs, c'est seulement comme diluant pour déterminer l'ordre de cette réaction.

Ce qui empêchait de chercher dans une ionisation propre de l'ester la raison de la double décomposition en milieux aqueux par un sel métallique, c'était l'idée, acceptée depuis fort longtemps et considérée encore à ce jour comme indiscutable, *que les halogénures alcooliques ne sont pas des électrolytes* [3].

Or il résulte d'une expérience réalisée depuis longtemps par l'un de

---

(1) Séance du 7 juin 1937.

(2) Principalement Nef, *Annalen der Chemie*, 309, 1899, p. 126; Burke et Donnan, *J. Chem. Soc.*, 85, 1904, p. 555; *Zeitsch. Phys. Chem.*, 69, 1909, p. 148; Donnan et Potts, *J. Chem. Soc.*, 97, 1910, p. 1882; Senter, *J. Chem. Soc.*, 91, 1907, p. 460; 95, 1909, p. 1827; 97, 1910, p. 1120; Pearce et Weigle, *American Chemical Journal*, 48, 1912, p. 249.

(3) Dans un Ouvrage récent, où se trouvent résumées les propriétés des esters d'hydracides, l'auteur s'exprime nettement sur ce point : « Il est de connaissance presque banale que les éthers haloïdes, dans la mesure où ils sont solubles dans l'eau, ne se

nous, et non encore publiée, qu'une solution aqueuse d'iodure d'éthyle, soigneusement purifié, réagit immédiatement par le nitrate d'argent. En outre, fait qui prouve que l'hydrolyse n'est pas en cause, le louche, puis la précipitation se manifestent de la même manière quel que soit l'âge de la solution, pourvu qu'il n'excède pas un jour ou deux.

L'explication classique est donc en défaut. Comme il s'agit d'un phénomène dont l'importance du point de vue de la valence et des théories chimiques est certainement très grande, il nous a paru fort utile d'entreprendre des recherches approfondies sur ce sujet. Sans décrire en détail les expériences réalisées plus particulièrement par l'un de nous, lequel les exposera plus tard comme il convient, il est déjà possible de faire connaître les principaux résultats de ces recherches, au moins celles relatives aux iodures.

1° Des mesures directes, effectuées de manière à éliminer l'effet de l'hydrolyse, prouvent que la dissolution d'iodure d'éthyle *pur* accroît *immédiatement* la conductivité de l'eau.

2° A la température ordinaire, l'hydrolyse de l'iodure d'éthyle est extrêmement lente; même si la concentration initiale est faible la solution contient encore de l'iodure d'éthyle au bout de plusieurs semaines. De plus, la mesure de l'acidité produite montre que l'acide iodhydrique libéré ne peut suffire à produire la précipitation de l'iodure d'argent au cours des premières heures.

3° Quelle que soit la concentration initiale, la réaction entre l'iodure d'éthyle et un excès de nitrate d'argent en solution aqueuse est pratiquement terminée en moins de deux heures à la température ordinaire. A ce moment tout l'iode est précipité à l'état de sel d'argent.

On retrouve dans le liquide, même en milieu très dilué, du nitrate d'éthyle facile à isoler et à caractériser. En même temps le liquide devenu acide, contient de l'alcool.

4° Le nitrate d'éthyle en solution très étendue s'hydrolyse lentement et, nécessairement, d'une manière totale. Finalement, au bout de quelques semaines, l'acidité correspond exactement aux ions NO^3 primitivement associés à l'argent précipité.

---

comportent pas comme des électrolytes » et il ajoute : « Cette faible solubilité rend aléatoire la signification des mesures de conductivité dans de telles solutions, l'hydrolyse pouvant jouer un rôle perturbateur ». (SCHWARTZ, *Traité de Chimie organique publié sous la direction de* V. GRIGNARD, 4, p. 261, Paris, 1935).

La lenteur de l'hydrolyse du nitrate d'éthyle ne permet pas d'expliquer la rapide acidification de la solution pendant les deux premières heures. Il y a donc formation *directe* d'alcool au cours de la réaction. La réaction qui s'effectue n'est donc pas un simple échange de l'iode et du radical NO^3 entre l'ester et le nitrate d'argent. *Les ions* OH *et* H *de l'eau participent au processus chimique.*

5° Les iodures de méthyle et de propyle donnent des réactions semblables.

La théorie classique basée sur l'hydrolyse est impuissante à expliquer ces faits. On ne peut pas davantage admettre une réaction directe entre l'iodure alcoolique et le sel d'argent. Par contre, l'hypothèse d'une ionisation des iodures alcooliques en solution aqueuse rend compte de tous les faits précédents.

Il semble donc bien qu'en solution aqueuse, et contrairement aux idées habituellement adoptées, les iodures alcooliques se comportent comme des électrolytes faibles.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un nouvel oxyde de plomb.*

Note (1) de MM. **Carsten Holtermann** et **Paul Laffitte.**

Malgré un grand nombre de recherches, la question des oxydes supérieurs de plomb présente encore quelques points obscurs. En particulier, les expériences déjà anciennes de Fisher et Plœtze (2), faites sous une pression de 100^{atm} et dont ils ont déduit l'existence d'un oxyde Pb^5O^8, ne sont peut-être pas exemptes de toute critique. Plus récemment Le Blanc et Eberius (3) admettent à la pression atmosphérique l'existence des seuls oxydes définis suivants : Pb^3O^4 noir, Pb^3O^4 rouge et PbO^2, mais nient celle de Pb^2O^3, qui a été dernièrement mise en évidence par Rencker (4).

Nos expériences ont été faites sous une pression d'environ 200 kg/cm² d'oxygène dans une bombe déjà décrite (5) et chauffée dans un four à

(1) Séance du 7 juin 1937.

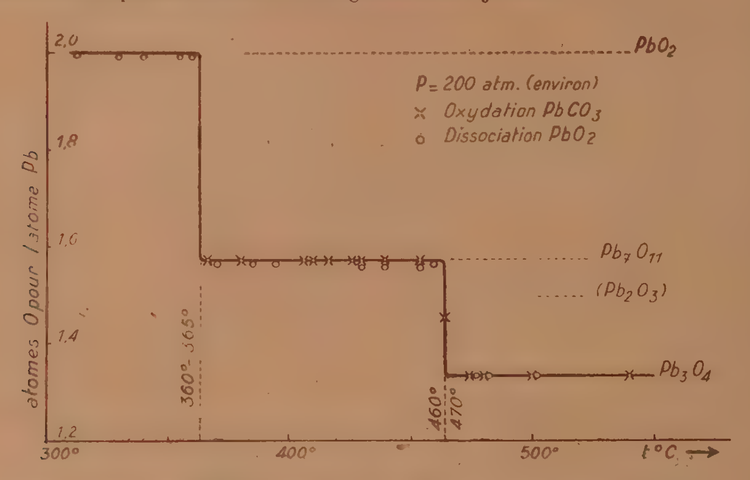
(2) F. Fisher et H. Plœtze, *Z. anorg. Chem.*, 75, 1912, p. 15.

(3) M. Le Blanc et E. Eberius, *Z. phys. Chem.*, A., **160**, 1932, p. 73; E. Eberius, *Thèse*, Leipzig, 1931.

(4) E. Rencker, *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, 3, 1936, p. 981.

(5) P. Laffitte et P. Grandadam, *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 1925; P. Grandadam, *Thèse*, Nancy, 1935, et *Ann. Chimie*, **4**, 1935, p. 84.

résistance électrique. Dans les produits obtenus, l'évaluation de l'oxygène dit *actif* (oxygène en excès par rapport à la formule PbO) était faite par iodométrie [6]; PbO était dosé après calcination à 650°. On a opéré : 1° par oxydation de dérivés du plomb divalent; 2° par dissociation de PbO^2. Les résultats sont représentés sur le diagramme ci-joint.



1. *L'oxydation* de $PbCO^3$ entre 360-365° et 460-470° conduit toujours à un oxyde noir $PbO^{1,572}$ correspondant exactement à la formule Pb^7O^{11} (ou $4PbO^2$, $3PbO$) :

	Analyse.	Théorie.
	%	%
Oxygène *actif*	3,93	3,94
PbO	95,92	96,06
CO^2 (retenu physiquement)	0,15	0,00
Rapport O/PbO	0,572	0,572

Au-dessus de 470°, on obtient toujours Pb^3O^4 rouge.

Si l'on cherche à produire l'oxydation, non plus à partir de $PbCO^3$ (qui se dissocie dans l'autoclave en donnant PbO), mais à partir de différentes formes de PbO (litharge en paillettes ou pulvérisée, massicot, hydroxyde, etc.) on constate que l'oxydation n'est jamais totale, mais elle est d'autant plus complète que le produit initial est plus divisé. D'autre part, la réaction, qui à partir de 350° est instantanée avec $PbCO^3$, demande alors plusieurs jours. Avec ces différents produits initiaux, on obtient entre 360° et 390° des substances noires qui sont des mélanges de Pb^7O^{11} et de PbO non oxydé. Au-dessus de 390° (qui est la température de transformation de Pb^3O^4

(6) M. Le Blanc et E. Eberius, *Z. analyt. Chem.*, 89, 1932, p. 80.

noir en Pb^3O^4 rouge), la couleur des produits obtenus varie du violet foncé au rouge minium : on a affaire à des mélanges de Pb^7O^{11} (provenant de Pb^3O^4 noir formé au cours du chauffage au-dessous de 390°) avec Pb^3O^4 rouge (formé au-dessus de 390° et non susceptible d'être peroxydé). Si, en partant de $PbCO^3$, on obtient Pb^7O^{11} même au-dessus de 390°, c'est que, dans ce cas, l'oxydation étant pratiquement instantanée, celle-ci a lieu au cours du chauffage par l'intermédiaire de Pb^3O^4 noir formé au-dessous de 390°; et Pb^7O^{11} étant stable jusqu'à 460° celui-ci subsiste alors. Cette interprétation est en outre confirmée par l'analyse des produits obtenus par attaque des produits oxydés par l'acide azotique : les oxydes violacés donnent des résidus de composition intermédiaire entre celle de PbO^2 (qui est le résidu de Pb^3O^4 rouge) et celle de $PbO^{1,60}$ (correspondant sensiblement à Pb^5O^8 et qui est le résidu de Pb^7O^{11}).

2. *La dissociation* de PbO^2 sous 200^{atm} d'oxygène confirme les résultats précédents : elle débute à 360-365° en donnant jusqu'à 460-470° le même oxyde noir Pb^7O^{11}. Au-dessus de cette dernière température apparaît Pb^3O^4 rouge. Mais Pb^7O^{11} ne peut pas être peroxydé : après 110 heures à 330-340° (sous 200^{atm}) il conserve sa composition initiale.

En résumé, l'existence d'un oxyde Pb^7O^{11} est établie par la courbe des compositions en fonction des températures sous la pression de 200^{atm}. Cette courbe présente trois paliers distincts, correspondant à PbO^2, Pb^7O^{11} et Pb^3O^4 rouge et qui sont délimités par les températures de 360-365° et 460-470°.

CHIMIE MINÉRALE. — *Bleus de molybdène. Sur le bleu de molybdène amorphe colloïdal.* Note de M. **Victor Auger** et M[lle] **Nina Ivanoff**, présentée par M. Georges Urbain.

Depuis l'étude du bleu de molybdène par Berzelius, en 1826, il a été présenté sous ce nom, comme espèces chimiques distinctes, une douzaine de *bleus* tous amorphes, et formant dans l'eau une dispersion colloïdale. Leur formule brute est comprise entre Mo^3O^8 et $Mo^{26}O^{77}$, en ne tenant compte que du molybdène et de l'oxygène. Une critique, même superficielle, des mémoires publiés à ce sujet, montre que les produits obtenus n'offrent aucune garantie de pureté et que leur préparation, dans la plupart des cas, ne pouvait fournir autre chose que des mélanges.

Seul, M. Guichard ([1]) a donné un procédé permettant d'obtenir un

([1]) *Comptes rendus*, 131, 1900, p. 389; *Ann. Chim. et Phys.*, 7e série, 23, 1901, p. 532.

bleu de molybdène de composition constante, en faisant réagir deux solutions, dont l'une, employée en excès, contient du chlorure de molybdène pentavalent, et l'autre du paramolybdate d'ammonium. Le mélange, suffisamment dilué à l'eau bouillie, fournit un précipité bleu au sein d'une liqueur colorée en rouge par l'excès du produit réduit. Le bleu obtenu par cette méthode possède une composition constante et bien définie, avec une moyenne de Mo °/₀ : 67,85, calculé pour le produit supposé anhydre.

Parmi les formules probables, M. Guichard avait choisi, à cause de sa simplicité, celle qui fut proposés par Berzelius, MoO^2, $4MoO^3$, et qui exige, Mo °/₀ 68,18. Comme il est admis aujourd'hui que la partie réduite du bleu est formée par l'oxyde Mo^2O^5, la formule adoptée par M. Guichard devient alors Mo^2O^5, $3MoO^3$. Après avoir effectué de très nombreuses analyses de bleus préparés en employant la technique de M. Guichard, en partant de solutions de composition bien définie et ne contenant pas d'autres éléments que Mo, O, H et Cl, nous avons obtenu, en employant des méthodes analytiques diverses, des nombres très voisins de ceux de M. Guichard, mais nous proposons la formule brute Mo^6O^{17}, qui correspond à Mo °/₀ 67,92 et qui peut être notée Mo^2O^5, $4MoO^3$.

Voici les résultats obtenus en employant des solutions dont la teneur en Mo^V et en Mo^{VI} varie considérablement. Nous notons la composition du mélange réagissant, et du bleu obtenu, exprimées en oxyde Mo^nO^{3n-1}

Liqueur.......	Mo^4	Mo^5	$Mo^{5,5}$	Mo^6	$Mo^{6,5}$	Mo^7	Mo^9	Mo^{12}	Mo^{14}	Mo^{20}	Mo^{24}
Précipité.......	Mo^6	$Mo^{6,2}$	$Mo^{6,2}$	$Mo^{6,2}$	$Mo^{6,6}$	$Mo^{7,4}$	$Mo^{7,6}$	$Mo^{8,3}$	$Mo^{8,3}$	$Mo^{9,1}$	$Mo^{9,5}$

On voit que, pour les liqueurs dont la composition est comprise entre $Mo^V + Mo^{VI}$ et $Mo^V + 4Mo^{VI}$, les précipités ont une formule constante Mo^6O^{17}, tandis que, lorsque la proportion de Mo^{VI} augmente dans le mélange, les précipités se chargent d'une quantité de MoO^3 croissante en excédent, et la forme de la courbe indique nettement qu'il y a là un phénomène d'adsorption. Cette supposition a été justifiée par les résultats de l'analyse de ces produits, après qu'on les a soumis à un mode de purification qui ne semble pas devoir altérer le bleu qu'ils contiennent.

La solubilité de celui-ci dans certains liquides organiques a été étudiée par J. Duclaux et R. Titéica ([2]), et nous avons choisi l'alcool butylique, comme le plus commode à employer : en effet le colloïde bleu, dispersé en solution aqueuse, passe dans la couche alcoolique lorsque, grâce à la présence d'un acide fort, ClH ou SO^4H^2, son ionisation est suffisamment

---

([2]) J. Duclaux et R. Titéica, *Rev. générale des Colloïdes*, 7, 1929, p. 294.

empêchée par l'excès d'ions H^+ introduits. Si nous notons le bleu de molybdène (Bl)H, nous avons en milieu aqueux, l'équilibre

$$(Bl)H \rightleftharpoons (Bl)^- + H^+;$$

l'addition d'ions H^+ le déplace en faveur de (Bl)H soluble dans les solvants organiques cités par Duclaux et Titéica, tandis qu'au contraire, si l'on enlève les ions H^+ en excès, par simples lavages à l'eau distillée de la solution organique, le bleu ionisé passe totalement dans la phase aqueuse. Par ce procédé, en effectuant des lavages avec de l'eau légèrement acidulée par ClH ou SO^4H^2, on enlève toutes les substances solubles étrangères au bleu, c'est-à-dire les sels minéraux éventuels, le Mo^{V+} ou le MoO^3, ou même le mélange des deux, s'ils n'ont pu réagir l'un sur l'autre par suite de l'acidité trop forte de la solution aqueuse. Après avoir chassé l'alcool butylique par la vapeur d'eau, la solution aqueuse bleue, refroidie en atmosphère de CO^2, donne à l'analyse des chiffres oscillant entre $Mo^{6,1}$ et $Mo^{6,3}$. C'est ainsi qu'un bleu amorphe de formule brute $Mo^{9,3}$ a fourni un bleu purifié de formule $Mo^{6,3}$.

Nous avons étudié d'assez près l'action décomposante qu'exerce ClH sur le bleu de molybdène; M. Guichard a montré qu'à froid c'est seulement lorsque la concentration dépasse 200g de ClH au litre que le bleu se dissout; il considère la réaction comme réversible et pouvant être schématisée par

$$Mo^2O^5, 3MoO^3 + 6ClH \rightleftharpoons 3MoO^3 + 2MoOCl^3 + 3H^2O,$$

mais nous avons déterminé en outre le taux de ClH pour lequel les solutions ne réagissent plus pour donner du bleu, et nous trouvons qu'au-dessus de 2 pour 100 de ClH, le mélange reste clair, ou verdit à peine sans déposer de précipité. On voit qu'il n'est guère possible de parler de réaction réversible et que le bleu de molybdène, considéré comme un sel par M. Guichard se comporte bien plutôt comme un complexe ionisable.

Notre étude ne fait que débuter, mais nous croyons pouvoir affirmer dès maintenant que :

1° Il n'a été obtenu jusqu'ici qu'un seul bleu de molybdène; celui de M. Guichard.

2° Ce bleu possède la formule brute exprimée en oxyde $Mo^6O^{17}, 7H^2O$; une partie de cette eau est certainement de l'eau de constitution.

3° Le bleu de molybdène amorphe et colloïdal est un complexe ionisable en dispersion aqueuse, et sa constante est voisine de celle de l'acide molybdique.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un complexe formé par l'iodure de plomb et l'iodure de lithium en solution aqueuse.* Note ([1]) de Mme **Nathalie Demassieux** et M. **Louis Roger**, présentée par M. Georges Urbain.

L'existence d'un sel double $PbI^2 2Li 4H^2O$ a été signalée par Mosnier ([2]). La formule de ce composé ne correspond pas à celle que nous avons attribuée aux complexes formés par l'iodure de plomb et les iodures de potassium ou d'ammonium ([3]). L'étude de l'équilibre à 25° entre l'iodure de plomb et l'iodure de lithium en présence de leurs solutions saturées nous a révélé l'existence d'un complexe, $PbI^2 LiI, 4H^2O$, qui, à l'eau près, a la composition des plombo-iodures de potassium et d'ammonium.

Cette formule a été établie par la méthode des restes et confirmée par l'analyse directe de quelques gros cristaux.

La courbe des solubilités à 25° est composée de trois branches, les

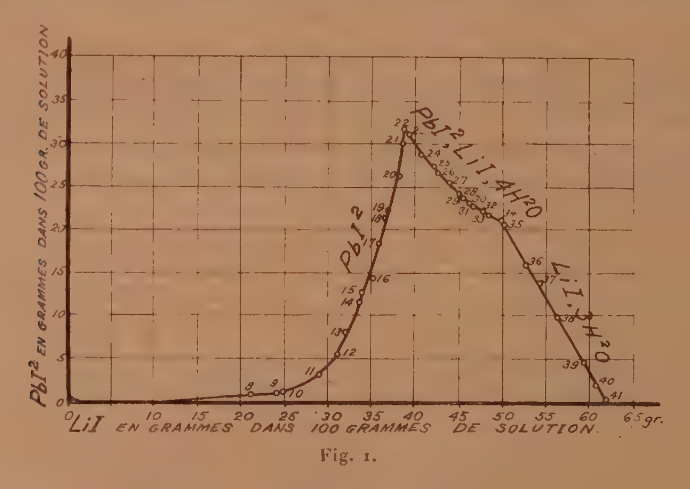


Fig. 1.

phases solides en équilibre étant PbI^2 pour la première, le complexe PbI^2, LiI, $4H^2O$ pour la deuxième et LiI, $3H^2O$ pour la troisième. Pour des faibles concentrations en LiI la teneur en PbI^2 de la solution est presque nulle. Mais, dès que la solution contient environ 25 pour 100 de LiI, la concentration en plomb de la solution croît rapidement, elle atteint au premier point singulier 31^gr,91 de PbI^2 pour 38^gr,53 de LiI dans 100 grammes

([1]) Séance du 19 mai 1937.

([2]) *Ann. Chim. Phys.*, 7e série, **12**, 1897, p. 374.

([3]) Mme N. Demassieux, *Ann. Chim.*, **20**, 1923, p. 233.

de solution. L'ensemble des résultats est traduit par la courbe (*fig.* 1); on a porté en abscisses les quantités d'iodure de lithium, et en ordonnées celles d'iodure de plomb en grammes dans 100 grammes de solution. En même temps que les solubilités, nous avons mesuré les densités et les indices de réfraction des solution saturées. Nous avons représenté les résultats par une courbe en employant comme abscisse la quantité de plomb total (*fig.* 2), contenue dans 100 grammes de solution. On obtient trois

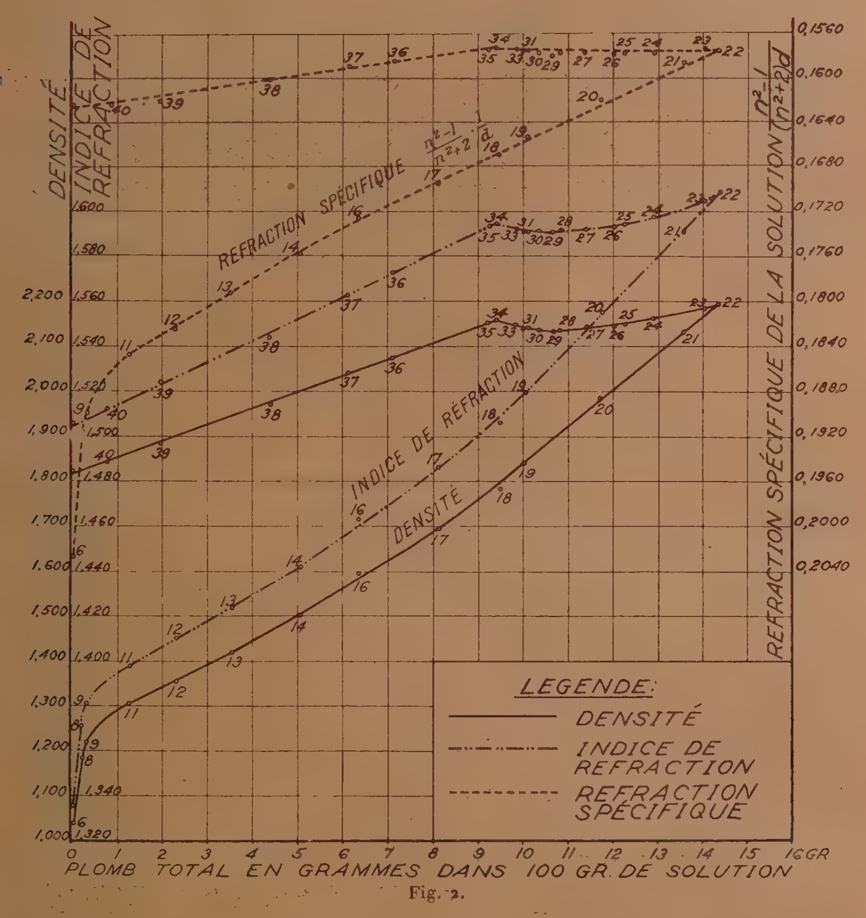


Fig. 2.

branches de courbe correspondant à celles de la courbe de solubilité. L'apparition d'une nouvelle phase est traduite par un point anguleux. La réfraction spécifique le long de la courbe correspondant au dépôt du complexe est constante aux erreurs d'expérience près.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la décomposition thermique des carbonates de baryum.* Note de MM. **Louis Hackspill** et **Georges Wolf**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le carbonate de baryum naturel ou *withérite* cristallise dans le système rhombique, il est isomorphe de l'aragonite. Le carbonate précipité à la température ordinaire possède la même forme et il est plus pur. L'action de la chaleur sur ce sel a fait l'objet de plusieurs études qui ne concordent pas sur tous les points.

Deux transformations allotropiques ont été signalées, l'une à 810°, l'autre à 983°. La température de fusion du carbonate pur dans une atmosphère d'anhydride carbonique est, d'après Boeke (¹), de 1380°; l'addition de baryte l'abaisse notablement. Enfin on admet généralement avec Dutoit (²) l'existence en vase clos, d'un équibre monovariant

$$CO^3Ba \rightleftharpoons CO^2 + BaO.$$

La pression du gaz carbonique dégagé n'est perceptible que vers 800° et atteint une atmosphère vers 1400°. Divers auteurs ont admis la formation intermédiaire de carbonates basiques.

Nous avons repris cette étude en adaptant au carbonate de baryum un appareil utilisé récemment par l'un de nous (³) pour la dissociation du carbonate de calcium, mais avec enregistrement simultané de la température et de la pression en fonction du temps.

Il est facile d'obtenir un échauffement régulièrement croissant, partant une courbe de température presque rectiligne. La forme de la courbe des pressions varie un peu avec la vitesse de chauffe, mais l'on y retrouve toujours les mêmes paliers et les mêmes discontinuités.

La figure ci-contre reproduit un enregistrement fait entre 700° et 1250° en quatre heures environ. La courbe des pressions (courbe inférieure) présente deux paliers : l'un vers 910°, l'autre de 1070° à 1150° pour une pression de 3mm à 5mm. Deux discontinuités se manifestent pour des températures plus élevées.

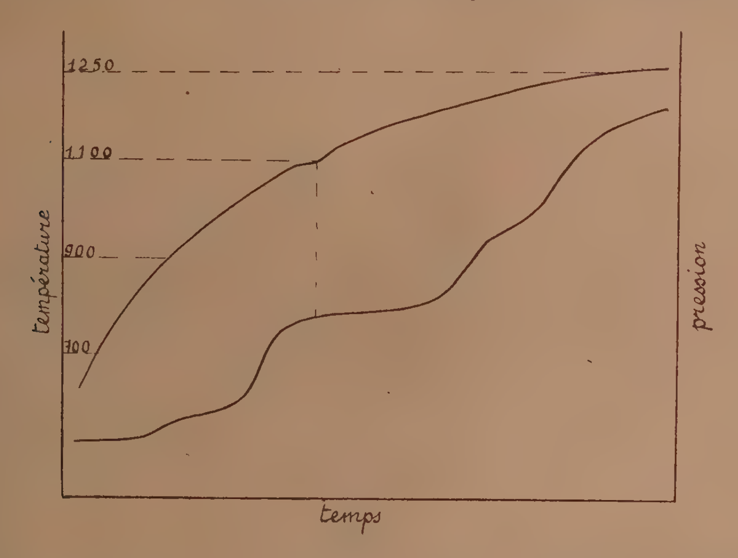
Nous attribuons le premier palier à une transformation allotropique;

(¹) *Neues Jahrb. Min.*, 91, 1912, p. 91.

(²) *J. Chim. Phys.*, 24, 1927, p. 110.

(³) L. Hackspill, *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 1261.

pendant la durée de cette transformation le système présente une phase supplémentaire et devient invariant : par suite, la pression du gaz carbonique reste constante. Le second palier correspond à la fusion du mélange



eutectique de carbonate et d'oxyde de baryum, il présente un maximum lorsque 1/3 environ de la substance a été décomposé.

L'eutectique serait donc voisin de $2CO^3Ba$-BaO, ce qui explique le fait en apparence paradoxal, qu'en augmentant le poids de carbonate pour un même volume d'appareil, on diminue la longueur du palier jusqu'à le rendre imperceptible si l'on se contente de tracer la courbe par pointés successifs.

Finkelstein ([1]) avait déjà signalé l'existence d'une zone de pression constante et l'avait attribuée à la formation d'un carbonate basique; mais l'analyse à l'aide des rayons X réalisée grâce à l'obligeance de M. Wyart, que nous remercions vivement, nous a montré, pour le produit fondu correspondant au palier, uniquement les raies du carbonate mais plus floues, comme si elles provenaient de cristaux dilués dans une substance amorphe, sans doute l'oxyde de baryum qui ne se cristallise que difficilement.

Lorsque le produit est entièrement liquide, deux phases seulement sont en présence et le système devient divariant jusqu'au moment où, le gaz

([1]) *Ber. d. chem. Ges.*, 39, 1906, p. 1584.

continuant à être libéré, un excès d'oxyde de baryum se solidifie (crochet supérieur de la deuxième courbe).

On pourra trouver surprenant que la fusion soit à peine indiquée sur la courbe des températures, et que le changement de forme cristalline ne le soit pas du tout. Cela tient surtout à la faible quantité de matière mise en œuvre (5 à 10^{cg}) et également au fait que le couple thermo-électrique était placé contre la nacelle de platine sans plonger dans le sel.

Par refroidissement lent, une partie de l'anhydride carbonique peut se recombiner à la baryte lorsque cette dernière n'a pas été maintenue trop longtemps au-dessus de 1200°, mais en aucun cas on ne peut considérer ce phénomène comme une dissociation réversible, la variance du système prenant plusieurs valeurs différentes dans un intervalle d'environ 500°.

En résumé, le carbonate de baryum naturel ou artificiel est décomposé par la chaleur à une température qui, en gros, est supérieure d'environ 300° à celle nécessaire pour la calcite. Ce phénomène se complique d'au moins une transformation allotropique et de la fusion d'un eutectique CO^3Ba-BaO. L'examen aux rayons X n'a pas confirmé l'existence, plusieurs fois signalée, d'un carbonate basique.

On ne retrouve jamais, par refroidissement, une courbe des pressions de même forme que celle obtenue par échauffement.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques dérivés organiques halogénés du plomb.* Note de M. **Michel Lesbre**, présentée par M. Georges Urbain.

Par extension aux plombites de la réaction dite de Meyer ([1]) nous avions déjà obtenu des *acides alcoyl-plomboniques* ([2]) du type $RPb(OH)^3$; ces composés présentent des analogies nombreuses avec les acides stannoniques étudiés antérieurement ([3]). Comme ces derniers, ce sont des corps amphotères, à tendance toutefois nettement plus basique : s'ils sont également solubles en milieu acide et en milieu basique, leurs sels trihalogénés $RPbX^3$ s'obtiennent plus facilement et sont beaucoup plus stables que les plombonates métalliques.

([1]) *Ber. d. chem. Ges.*, 16, 1883, p. 1442.

([2]) Cf. M. Lesbre, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 559.

([3]) Cf. M. Lesbre et Mlle G. Glotz, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 1426; M. Lesbre, *Bull. Soc. Chim*, 5e série, 2, 1935, p. 1189.

A titre de recoupement, nous avons préparé directement les *alcoyltrihalogénoplombanes* ([4]) en appliquant au plomb la méthode générale de préparation des dérivés organo-métalliques trihalogénés RMX^3 relative aux éléments de la quatrième colonne de classification périodique, que Tchakirian et ses collaborateurs ont exposée dans deux Notes précédentes ([5]).

Les complexes du type $[Pb^{+II}X^3]M$, où M désigne un métal alcalin fortement électropositif (Rb, Cs), réagissent sur les iodures d'alcoyle suivant le schéma

$$PbX^3M + IR \rightleftharpoons IM + RPbX^3 \quad ([6]).$$

Nous avons préparé le chloroplombite de cæsium. D'après Wells ([7]) les chlorures de plomb et de cæsium sont susceptibles de donner trois sels doubles $2Cl^2Pb, ClCs$, $Cl^2Pb, ClCs$, $Cl^2Pb, 4ClCs$. En fait, le composé équimoléculaire est un véritable complexe au même titre que les iodoplombites alcalins ([8]). On l'obtient facilement par voie humide en mélangeant une solution presque saturée à froid de ClCs à une solution bouillante de Cl^2Pb (en léger excès). L'ion chloroplombique est en effet détruit par un excès d'eau ou de chlorure alcalin.

On a fait réagir le complexe $PbCl^3Cs$ parfaitement anhydre sur les iodures d'éthyle, propyle et butyle normaux, à l'ébullition ou mieux sous pression, en présence d'une trace d'iode comme catalyseur. Au bout de quelques jours, la phase liquide était séparée et le résidu épuisé par l'éther. Après avoir soigneusement distillé l'iodure n'ayant pas réagi, on laissait refroidir et l'on notait le dépôt progressif de cristaux bruns, se décomposant dès 90° avant de fondre, solubles dans les solvants usuels.

Le plomb y était dosé à l'état de sulfate, après combustion de la substance dans l'acide nitrique fumant. Après hydrolyse à froid en présence d'ammo-

---

([4]) En raison des parentés qui unissent les composés organiques de l'étain et du plomb, nous adoptons pour ces derniers la même nomenclature, s'inspirant des règles du Congrès de Genève.

([5]) A. Tchakirian et M. Lewinsohn, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 835; A. Tchakirian, M. Lesbre et M. Lewinsohn, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 138.

([6]) La réaction est beaucoup moins aisée qu'avec les complexes de germanium ou d'étain, car dans ce cas le chlorostannite de potassium suffit. Ici, le chloroplombite de potassium ne donne aucun résultat.

([7]) *Z. anorg. Chem.*, 3, 1893, p. 195.

([8]) Cf. Burrage, *Chem. News*, 134, 1927, p. 85.

niaque, on dosait l'halogène à l'état d'halogénure d'argent :

$$RPbX^3 + 3H^2O = RPb(OH)^3 + 3XH.$$

Tous les composés obtenus sont des *triiodoplombanes*, caractérisés par une forte odeur de feuillage, plus âcre que celle des dérivés correspondants de l'étain. La formation de triiodures laisse supposer une réaction entre l'iodure de cæsium et le trichloroplombane intermédiaire, suivant le processus

$$PbCl^3Cs + IC^2H^5 = ICs + C^2H^5PbCl^3,$$
$$C^2H^5PbCl^3 + 3ICs = 3ClCs + C^2H^5PbI^3.$$

Au sein de la pyridine, les triiodoplombanes donnent à 0° des dérivés d'addition peu solubles $RPbI^3.2C^5H^5N$ de couleur orangée, se décomposant à chaud en libérant de l'iode.

Tous ces composés sont hydrolysés en donnant les acides plomboniques correspondants, comme on l'a vu ci-dessus.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sels et complexes dérivés des 6-méthyl- et 8-méthyl-4-hydroxyquinaldines*. Note de MM. **André Meyer** et **Henri Drutel**, présentée par M. Marcel Delépine.

Comme suite à de précédentes recherches sur la *4-hydroxyquinaldine* (1) nous avons étudié les propriétés et les dérivés des *6-méthyl- et 8-méthyl-4-hydroxyquinaldines*, préparées par Conrad et Limpach (2), lesquelles n'ont fait l'objet, depuis leur découverte, d'aucun travail d'ensemble. Il nous a paru intéressant d'examiner leur réactivité chimique et, le cas échéant, de faire entreprendre l'étude physiologique des principaux composés obtenus. La présente Note a pour but de décrire quelques sels minéraux et organiques, les éthers-oxydes et les sels d'ammonium quaternaires des deux quinaldines précitées.

Sulfates. — Les sulfates *neutres* $(C^{11}H^{11}ON)^2SO^4H^2$ constituent des cristaux blancs, solubles dans l'eau, dissociables : *para*, PF. 240°; *ortho*, PF. 222°. Le sulfate acide de la 8-méthylhydroxy-4-quinaldine $(C^{11}H^{11}ON)SO^4H^2$, PF. 207-208° seul a pu être isolé.

---

(1) André Meyer et Mlle Madeleine Maurin, *Comptes rendus*, **200**, 1935, p. 931; Madeleine Maurin, *Annales de Chimie*, **4**, 1935, p. 301-363.

(2) *Ber. d. chem. Ges.*, **21**, 1888, p. 524.

Chlorhydrates. — Les chlorhydrates, $C^{11}H^{11}ONClH$ (*ortho*, PF. 220°; *para*, PF. 184-185°). Aiguilles blanches, solubles dans l'eau et l'alcool, sont très facilement hydrolysables.

Sels alcalins. — Très difficiles à isoler à l'état pur : seul le *sel de potassium* de la 6-méthyl-4-hydroxyquinaldine, PF. 313-315°, $C^{11}H^{10}ONK$, correspond à une formule définie.

Picrates. — L'acide picrique en milieu hydroalcoolique précipite respectivement les picrates des 6-méthyl- et 8-méthyl-4-hydroxyquinaldines, $C^{11}H^{11}ON, C^{6}H^{2}(NO^{2})^{3}(OH)$, PF. 192° et 188°, en aiguilles jaunes.

Picrolonates. — Aiguilles jaunes, peu solubles, $C^{11}H^{11}ON, C^{10}H^{8}O^{5}N^{4}$, PF. 230° (6-méthyl), et 227-228° (8-méthyl).

Sels complexes. — Les méthylhydroxyquinaldines précipitent avec les réactifs généraux des alcaloïdes en donnant des sels complexes définis.

Iodobismuthates. — Ces sels se préparent dans les mêmes conditions que l'iodobismuthate de quinine, et, comme lui, se présentent en fins cristaux rouge orangé, solubles dans les alcalis dilués et les bases organiques, telles que la diéthylamine et la triéthanolamine; les solutions incolores redonnent, par neutralisation, l'iodobismuthate primitif. Ils sont décomposés par l'eau et l'alcool. Leur formule est $C^{11}H^{11}ON, I^{3}Bi, IH$, PF., 6-méthyl, 222° (déc.); 8-méthyl, 217° (déc.). Il est à noter que leurs teneurs en bismuth et en iode sont très voisines de celles de l'iodobismuthate de quinine (Bi pour 100, 23,45, au lieu de 23,66, et I pour 100, 57,01, au lieu de 57,79).

Iodomercurates. — Le réactif de Tanret fournit avec les solutions acides ou hydroalcooliques des quinaldines, des iodomercurates, blanc jaunâtre, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool et les alcalis, de formule $(C^{11}H^{11}ON)^{2}, I^{2}Hg, IH$, PF., 180-181° (8-méthyl) et 202° (6-méthyl).

Chloromercurates. — Le chlorure mercurique précipite, des solutions chlorhydriques des quinaldines, des chloromercurates blancs, bien cristallisés, $C^{11}H^{11}ON, Cl^{2}Hg, 2ClH$.

Éthers-oxydes. — Les sels de sodium des méthylhydroxyquinaldines, traités en milieu alcoolique par un excès de sulfate de méthyle ou d'éthyle, conduisent aux éthers-oxydes correspondants, cristallisant en belles aiguilles blanches, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et les solvants organiques, donnant des sels avec les acides et précipitant avec les réactifs généraux des alcaloïdes, insolubles dans les alcalis.

2-méthyl-4-méthoxy-6-méthylquinoléine, $C^{12}H^{13}ON$, PF. 107°.

2-méthyl-4-méthoxy-8-méthylquinoléine, $C^{12}H^{13}ON$, PF. 103°,5.

2-méthyl-4-éthoxy-6-méthylquinoléine, $C^{13}H^{15}ON$, PF. 75-76°.

2-méthyl-4-éthoxy-8-méthylquinoléine, $C^{13}H^{15}ON$, PF. 77°,5.

Sels d'ammonium quaternaires. — Par chauffage prolongé des 6-méthyl- et 8-méthylhydroxyquinaldines et de leurs éthers-oxydes en milieu alcoolique avec un excès d'iodure alcoolique, on prépare les iodures d'ammonium quaternaires correspondants. Les iodoéthylates des méthylhydroxyquinaldines se forment avec de bons rendements, tandis que les iodométhylates s'obtiennent beaucoup plus difficilement. Quant aux éthers-oxydes, leur réactivité est beaucoup moindre encore, et les rendements en sels d'ammonium quaternaires sont de l'ordre de 10 pour 100. Ils sont solubles dans l'eau bouillante, l'alcool, insolubles dans l'éther. Le nitrate d'argent élimine totalement l'halogène.

Iodoéthylate de 2-méthyl-4-hydroxy-6-méthylquinoléine, $C^{11}H^{11}ON$, C^2H^5I, aiguilles blanc jaunâtre, PF. 208°.

Iodoéthylate de 2-méthyl-4-hydroxy-8-méthylquinoléine, $C^{11}H^{11}ON$, C^2H^5I, aiguilles blanc jaunâtre, PF. 174-175°.

Iodométhylate de 2-méthyl-4-méthoxy-6-méthylquinoléine, $C^{12}H^{13}ON$, CH^3I, aiguilles blanches, légèrement rosées, PF. 214°. *Iodoéthylate de 2-méthyl-4-méthoxy-6-méthylquinoléine*, $C^{12}H^{13}ON$, C^2H^5I, PF. 187°. *Iodométhylate de 2-méthyl-4-méthoxy-8-méthylquinoléine*, $C^{12}H^{13}ON$, CH^3I, PF. 148-149°. *Iodoéthylate de 2-méthyl-4-éthoxy-8-méthylquinoléine*, $C^{13}H^{15}ON$, C^2H^5I, PF. 200°. *Iodométhylate de 2-méthyl-4-éthoxy-6-méthylquinoléine*, $C^{13}H^{15}ON$, CH^3I, PF. 220°. *Iodoéthylate de 2-méthyl-4-éthoxy-6-méthylquinoléine*, $C^{13}H^{15}ON$, C^2H^5I, PF. 208-209°.

Ces composés donnent facilement des *styril-quinoléines* colorées par condensation avec les aldéhydes aromatiques, en particulier avec l'aldéhyde *p*-diméthylaminobenzoïque, et la plupart, sous l'action des alcalis, fournissent des colorants du groupe des *isocyanines* : ces colorants feront l'objet d'une prochaine communication.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation des carbures benzéniques avec l'éther chlorométhylique. Méthode d'alcoylation des noyaux aromatiques.* Note de MM. **Gustave Vavon** et **Jean Bolle**, présentée par M. Robert Lespieau.

Sommelet [1] a montré que l'éther chlorométhylique se condense avec les carbures aromatiques, en présence de chlorure stannique, suivant la réaction $Ar - H + CH^3 - O - CH^2Cl \rightarrow ArCH^2Cl + CH^3OH$.

---

(1) *Comptes rendus*, 157, 1913, p. 1443.

Au cours d'un travail sur le mésitylène nous avons constaté que cette condensation peut se faire, avec d'excellents rendements, dans l'acide acétique en l'absence de tout catalyseur.

A titre d'exemple, voici l'une des préparations réalisées : On dissout 120^g de mésitylène (1^{mol}) et 88^g d'éther chlorométhylique ($1^{mol},1$) dans 300^{cm^3} d'acide acétique. On abandonne le mélange dans un ballon scellé pendant 17 heures à 80°. On le verse ensuite dans l'eau, on extrait à l'éther de pétrole et rectifie sous vide : 130^g passent à 121°-123° sous 19^{mm}. Rendement 80 pour 100.

Afin de vérifier la généralité de cette méthode de condensation, nous l'avons appliquée à toute une série de carbures benzéniques et nous avons de plus cherché comment varie la vitesse de réaction en fonction de la structure du carbure.

Dosage. — Le mélange à doser est jeté dans l'eau et extrait au benzène, l'éther non entré en réaction reste dans l'eau où il est détruit presque instantanément; il suffit de titrer l'acide chlorhydrique formé par le nitrate d'argent.

Résultats. — Les mesures ont été effectuées sur des solutions deminormales à 65° pour le mésitylène et son dérivé chlorométhylé, à 65° et 100° pour le métaxylène et le pseudocumène, à 100° pour les autres carbures étudiés. Pour comparer les résultats obtenus à 65° et à 100° nous avons adopté le rapport de vitesse trouvé pour le *m*-xylène et le pseudocumène soit 11 (10, et 11,5). Dans le tableau ci-dessous figurent les temps en heures nécessaires pour qu'à 65° la réaction soit au taux de 30 pour 100 :

Benzène	600	Toluène	200
Ethylbenzène	340	Isopropylbenzène	260
Diphényle	290	*o*-Xylène	100
p-Xylène	280	*m*-Xylène	24
Pseudocumène	13	Mésitylène	1
Chlorure de 2.4.6-triméthylbenzyle	45		

Les alcoyles, particulièrement le méthyle, facilitent la réaction, ils l'orientent en ortho, et surtout en para. Par suite, plusieurs alcoyles ont des effets concordants s'ils sont en méta, d'où les grandes vitesses observées pour le *m*-xylène, le pseudocumène (1.2.4-triméthylbenzène) et plus encore pour le mésitylène (1.3.5-triméthylbenzène) *qui agit* 600 *fois plus vite que le benzène.*

Le groupe CH^2Cl diminue beaucoup la vitesse de réaction, son introduction dans le mésitylène réduit la vitesse dans le rapport 45 à 1. Ceci

explique pourquoi, dans ces condensations, on n'obtient que très peu de dérivé dichlorométhylé.

Préparation des dérivés chlorés. — Voici les rendements obtenus (les dérivés chlorés ont été caractérisés par les alcools, leur phényluréthane ou les acides correspondants) :

Toluène → chlorure de *p*-méthylbenzyle (25 %) — *o*-xylène → chlorure de diméthyl-3.4-benzyle (35 %) — métaxylène → chlorure de diméthyl-2.4-benzyle (50 à 60 %) — pseudocumène → chlorure de triméthyl-2.4.5-benzyle (50 à 60 %) — mésitylène → chlorure de triméthyl-2.4.6-benzyle (80-85 %).

Méthode d'alcoylation des noyaux aromatiques. — Par hydrogénation au noir de platine, le groupe CH^2Cl est transformé en CH^3, tandis que le noyau ne s'hydrogène qu'ensuite et bien plus difficilement.

La condensation d'un carbure aromatique avec l'éther chlorométhylique, suivie d'une hydrogénation limitée, permet donc d'obtenir l'homologue supérieur.

A titre d'application nous avons réalisé la suite de réactions qui conduisent du mésitylène à l'hexaméthylbenzène. Voici les rendements obtenus :

Mésitylène (53^g) → dérivé chloré (57^g) → tétraméthylbenzène (37^g) → dérivé chloré (30^g) → pentaméthylbenzène (21^g) → dérivé chloré (23^g) → hexaméthylbenzène (16^g) F. 166° (corr.).

L'éther chlorométhylique en solution acétique se condense non seulement avec les carbures benzéniques, mais aussi avec d'autres corps aromatiques : naphtalène, anisol, phénéthol, *p*-méthylanisol ; là encore, dans les dérivés formés, le groupe CH^2Cl s'hydrogène en CH^3 ; de même $CHCl—CH^3$ s'hydrogène en C^2H^5.

L'ensemble des deux réactions, condensation et hydrogénation constitue donc une méthode générale d'alcoylation en série aromatique (que la condensation soit faite par la technique ci-dessus, par celle de Sommelet, ou par celle de Quelet au départ d'aldéhyde et HCl).

Cette méthode d'alcoylation est très douce, elle évite les isomérisations et permet d'introduire un seul alcoyle à la fois. La substitution se fait presque uniquement en para, cette méthode complète donc celle de Friedel et Crafts où la substitution se fait surtout en méta.

GÉOLOGIE. — *Sur la part des phénomènes statiques et dynamiques dans la genèse du Cristallophyllien.* Note de M. ANDRÉ DEMAY, présentée par M. Louis de Launay.

I. *Métamorphisme statique.* — Dans un milieu soumis à des tensions statiques (tractions ou pressions), l'orientation cristallophyllienne, suivant la théorie de Becke, peut provenir de la variation de la solubilité avec la tension (principe de Riecke), les grains ou cristaux anciens se dissolvant perpendiculairement à la pression principale et s'accroissant dans les autres directions. En fait, dans les séries épimétamorphiques que j'ai étudiées, le microscope ne montre pas pour les anciens grains détritiques une évolution de cette espèce. La coexistence de biotite et de muscovite orientées et de grains de quartz à forme non allongée ne s'accorde pas non plus avec l'hypothèse de dissolution et cristallisation suivant le principe de Riecke. Le principe d'orientation des plans de grande densité réticulaire perpendiculairement à la pression a été invoqué par Pierre Termier. F. E. Wright a bien observé la cristallisation de wollastonite orientée dans un cube de silicate vitreux chauffé au-dessous du point de fusion et chargé. Mais, les parois latérales n'étant pas maintenues, il y a ici écoulement lent et orientation suivant le mouvement plutôt qu'un phénomène vraiment statique. Daubrée a réalisé une cristallisation orientée d'acide borique dans une argile comprimée. Mais il a insisté sur le fait que toutes ces expériences de schistosité artificielle ne réussissent que si la matière peut s'écouler perpendiculairement à la pression.

La variation de la vitesse de cristallisation suivant la direction pourrait être le facteur statique prépondérant. D'après une expérience de C. E. Becker et A. L. Day, confirmée par M. S. Taber, la vitesse de croissance d'un cristal d'alun dans une solution saturée est beaucoup plus grande perpendiculairement à la pression exercée sur lui par une charge. La pesanteur, dans le milieu élastique que constituent toutes les roches (même les argiles après compression), peut en fait, jusqu'à une certaine profondeur, donner lieu à des tensions compressives inégales. Pourtant des cristallisations non orientées par la pesanteur apparaissent dans des roches qui, à ce moment, supportaient une charge considérable. En dehors de la pesanteur, il faudrait admettre des tensions tractives dans le plan des couches. Or de telles tractions, fréquentes à l'état de mouvement (même

pour les liquides), se transmettent difficilement à l'état statique, en raison de la faible résistance des roches à la traction (environ 1/10ᵉ de la résistance à la pression). Il y a d'ailleurs lieu de noter que dans l'expérience précitée de Becker et Day il résulte du texte original que la variation de la vitesse de cristallisation est en rapport étroit avec les facilités de circulation de la solution près du cristal. Cette remarque et les observations microscopiques conduisent donc à accorder une importance particulière aux facilités de circulation liées à l'existence de lits stratifiés, d'une schistosité ou de surfaces de glissement antérieures. Les deux derniers cas ramènent par voie indirecte aux phénomènes dynamiques.

II. *Métamorphisme dynamique.* — En dehors même du Cristallophyllien, la schistosité, quoiqu'en général postérieure au plissement, est toujours liée à une orogenèse (P. Fourmarier, A. Born, Balk). Les cristallisations, lorsqu'elles existent, sont en rapport avec le phénomène dynamique. Le même phénomène joue un rôle fondamental dans la genèse du Cristallophyllien. Dans les séries épimétamorphiques, même lorsqu'il y a doute sur l'origine statique ou dynamique du métamorphisme initial, dans les plans de glissement, on observe au microscope et à l'œil nu une cristallisation réglée par le phénomène dynamique (Cévennes méridionales et Rouergue). Dans les parties plus profondes, j'ai signalé pour certaines phases l'importance de cristallisations non orientées (B. 19 *bis*, B. 30, etc.) [1]. Seuls des mouvements différentiels, dont la trace est incontestable au microscope, établissent ou maintiennent l'orientation cristallophyllienne, par déformation plastique des minéraux, par la naissance de surfaces de glissement, suivie de recristallisation ou facilitant la diffusion à l'état solide ou le cheminement de solutions.

Près de Planfoy, la plaque B. 11 montre des lits de biotite et de muscovite qui traversent les cristaux antérieurs. Des gneiss amphiboliques présentent exactement l'aspect microscopique de certains métaux laminés à chaud (B. 4). La naissance de lits gneissiques par laminage, injection ou recristallisation subséquentes, peut être observée fréquemment dans le complexe cévenol (B. 44, 47, 48, 49).

Pour le matériel d'origine éruptive (orthogneiss) et pour les gneiss d'injection (B. 54, 55, 65, etc.) l'influence dynamique est évidente; mais même dans les séries paragneissiques, l'intercalation d'orthogneiss amphiboliques et la stucture microscopique montrent que la cristallisation

---

(1) Plaques minces conservées à l'École des Mines.

orientée actuellement visible est pour une grande part en rapport avec les phénomènes dynamiques (B. 16, 34, 39).

En résumé, la texture cristallophyllienne peut naître à l'état statique, soit par l'influence de l'inégale répartition des tensions compressives dues à la pesanteur sur la vitesse de cristallisation et peut-être sur l'orientation des cristaux, soit plutôt par suite de l'inégale facilité de diffusion atomique ou de circulation de solutions. Mais elle est surtout en rapport direct ou indirect avec les phénomènes dynamiques. De même que pour les métaux, la cristallisation orientée peut être légèrement postérieure au mouvement qui la provoque ou la facilite. En dehors de l'orientation, la cristallisation elle-même dépend parfois d'une manière indirecte des phénomènes dynamiques, mais est commandée surtout par d'autres facteurs physico-chimiques. Sur plusieurs points, ces conclusions s'accordent bien avec les idées anciennes de Daubrée et avec les conclusions de MM. G. Tammann, P. Niggli, B. Sander, W. Schmidt, C. Wegmann et H. Kranck.

GÉOLOGIE. — *Sur l'attribution à l'Oligocène d'une partie des terrains nummulitiques de la Kabylie du Djurdjura et de son prolongement occidental (département d'Alger).* Note (¹) de M. **Jacques Flandrin**, présentée par M. Charles Jacob.

En 1890, dans sa Thèse, puis de 1895 à 1912, sur les Feuilles au 1/50000ᵉ de Palestro, Drà-el-Mizan, Fort-National, Bouira et Tazmalt, Ficheur a distingué sous les noms de *poudingues infranummulitiques et marnes*, *grès et calcaires à* N. aturicus d'une part, de *poudingues supranummulitiques*, *grès des Beni Khalfoun et grès de Drâ-el-Mizan* d'autre part, deux groupes de terrains qu'il rangeait dans l'Éocène moyen. Pour lui le premier de ces ensembles constituait son *étage* A (Lutétien inférieur), le second son *étage* C (Lutétien supérieur-Bartonien). Il plaçait entre les deux son *étage* B formé par des calcaires massifs à Nummulites.

En 1932, M. L. Glangeaud a montré, pour la région s'étendant à l'Ouest des Gorges de Palestro, que cette classification appelait des rectifications et que, notamment, l'étage A de Ficheur n'était, « suivant les points, qu'un faciès de l'étage B (Lutétien) ou l'équivalent de l'étage C ». Quant à ce dernier, il devait être réuni à l'étage E (Numidien), l'un et l'autre ne

---

(¹) Séance du 25 juin 1937.

représentant « qu'une seule et même division stratigraphique d'âge éocène supérieur ».

Pour toute la région comprise entre les Gorges de Palestro, à l'Ouest, et le Col de Tirourda, à l'Est, sur environ 80^km, j'ai dû reconnaître moi aussi que les subdivisions créées par Ficheur étaient à modifier. Partout les étages A et C passent latéralement de l'un à l'autre. Lorsque le Lutétien vrai apparaît en contact avec l'un de ces deux étages, ce dernier lui est toujours superposé et se montre transgressif par rapport à lui. Enfin j'ai pu reconnaître, entre Chabet-el-Ameur et Boghni, que l'étage C représentait un faciès latéral des *Argiles et Grès numidiens* rangés jusqu'alors dans l'Éocène supérieur.

Mes observations corroborent donc entièrement, en ce qui concerne la succession des différents niveaux du Nummulitique, les faits reconnus par M. L. Glangeaud dans sa région d'étude. Toutefois, il n'en est pas de même de l'âge à attribuer au complexe groupant les étages A, C et E (Numidien) de Ficheur.

Pour M. L. Glangeaud, la plus grande partie de celui-ci doit être rapportée à l'Éocène supérieur. Il admet que sa base peut être encore lutétienne tandis que ses couches terminales pourraient représenter une partie de l'Oligocène ([2]). La découverte de fossiles nouveaux me permet de dire que, depuis la région de l'Arbatache ([3]) à l'Ouest, sur la Feuille l'Arba, jusqu'au delà du village indigène de Selloum à l'Est, sur la Feuille Tazmalt, l'ensemble de ces terrains doit être notablement rajeuni.

Au Nord et au Sud de la *Chaîne calcaire kabyle* j'ai trouvé, *dès la base de ces couches nummulitiques* et en de nombreux gisements (20 environ), des Foraminifères tels que *N. incrassatus* (B et A), *N. vascus*, *N. intermedius*, *N. Fichteli*; *Nephrolepidina Tournoueri*, *Nephr. simplex*, *Nephr. marginata*, *Nephr. partita*; *Eulepina dilatata*, *Eulep. levis*, *Eulep. Roberti*, *Eulep. Raulini*, *Eulep. formosoïdes* ([4]). En dehors de cinq gisements où elle se trouve à l'état pur, cette faune est toujours mélangée à une proportion très forte (90 à 100 %) de grands Foraminifères de l'Éocène moyen et supé-

---

([2]) L. Glangeaud, *Carte géologique détaillée au 1/50000e*, Feuille l'*Arba*. Alger, 1935.

([3]) Gisement découvert par M. A. Ayme, Collaborateur au Service de la Carte géologique d'Algérie.

([4]) A Tizi-Djaboub, par exemple, on y trouve *N. Murchisoni*, *N. Heeri*, *N. aturicus*, *N. Rouaulti*, *N. millecaput*, *N. helveticus*, *N. Beaumonti*, *N. Fabianii* (A et B) et plusieurs espèces d'Orthophragmines.

rieur. C'est ce qui avait conduit Ficheur à ranger ses étages A et C dans le Lutétien. Pour ma part j'avais pensé tout d'abord voir là une nouvelle preuve de l'existence des Lépidocyclines à l'Éocène. Je dois reconnaître actuellement que les conclusions dans ce sens que j'avais apportées dans deux Notes précédentes ([5]) sont erronées. L'âge de ces couches à *N. intermedius* et à Lépidocyclines est certainement oligocène et les mélanges de faunes sont dûs à des phénomènes de *remaniement.*

L'attribution à l'Oligocène, dans la région du Djurdjura, des anciens étages A et C de Ficheur, ainsi que d'une partie de son étage E (Numidien), pose un important problème d'ordre paléogéographique. En effet l'ensemble de ces terrains ne peut être séparé, au point de vue cycle sédimentaire, des couches numidiennes qui, au Nord du massif primaire kabyle, dans la région de Dellys, et au Sud de ce même massif, au Dj. Morissane ([6]), englobent le Priabonien et une partie de l'Oligocène. Il faut donc admettre qu'à l'Eocène supérieur le massif primaire kabyle et sa chaîne calcaire méridionale (Djurdjura s. l.) étaient exondés tandis que la mer recouvrait, au Nord et au Sud, les bassins déprimés qui les entouraient. A l'Oligocène une transgression se fit sentir sur les bords de ces bassins, recouvrant la région précédemment émergée et y déposant des sédiments grossiers (grès et poudingues) qui provenaient en partie du démantèlement des couches terminales, fossilifères, du Lutétien supérieur.

L'existence d'Oligocène certain dans le Djurdjura et dans son prolongement occidental met enfin en évidence une phase orogénique très importante qui n'avait pas encore été reconnue dans cette région. Dans le Djurdjura proprement dit les sédiments oligocènes sont compris dans tous les grands accidents de la chaîne. Il en est de même dans le massif du Dj. bou Zegza (voir la Thèse de L. Glangeaud, planche B). Il semble donc qu'il y ait eu, soit à la fin de l'Oligocène inférieur, soit au début de l'Oligocène supérieur ([7]), une période d'orogénèse intense qui plissa énergiquement la chaîne calcaire kabyle. L'existence de cette phase majeure est confirmée par l'accumulation, au pied du Djurdjura, dès l'Aquitanien, de formations de piedmont très puissantes résultant de l'érosion active qui succéda à cette période orogénique.

([5]) J. Flandrin, *B. Soc. géol. Fr.*, 5e série, 4, 1934, p. 251, 3 pl.; F. Ehrmann et J. Flandrin, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 152.

([6]) J. Flandrin et G. Lucas, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 1937.

([7]) Il ne m'est pas encore possible de préciser la limite supérieure des formations oligocènes étudiées dans cette Note.

GÉOLOGIE. — *Présence du Carbonifère marin dans l'ouadi Abou Darag (Désert Arabique).* Note de M. **Jean Cuvillier**, présentée par M. Charles Jacob.

Les fossiles du Carbonifère marin de l'ouadi Abou Darag, auquel est consacrée cette Note préliminaire, ont été découverts par MM. Brinckmeier et Parks, géologues de la Vacuum Oil Company, actuellement en Égypte.

Le gisement, auquel je n'ai pu rendre qu'une courte visite, se situe à quatre kilomètres environ à l'Ouest de la mer Rouge. Dans l'ascension de l'ouadi, bientôt encombré par d'innombrables blocs, de toutes dimensions, de grès, de calcaire et de dolérite, on franchit d'abord les couches plongeant vers le Nord-Ouest d'un grès de dureté, de grain et de couleur excessivement variables, formant à divers niveaux des seuils de plus en plus marqués à mesure que l'on s'éloigne du rivage.

Le premier banc fossilifère auquel on parvient est un calcaire noirâtre, littéralement pétri de plaques et d'articles de Crinoïdes, dont la puissance ne paraît guère dépasser un mètre, dans sa plus grande épaisseur.

Lui font suite des grès rouges finement stratifiés, puis des alternances de marnes et de grès glauconieux, l'ensemble plongeant vers le NW comme la série sous-jacente.

Plus haut encore, on rencontre un second niveau fossilifère, constitué par un grès ocreux, mal agglutiné, dans lequel, provenant des récoltes de MM. Brinckmeier, Parks et de mes propres trouvailles, j'ai pu identifier les formes suivantes : *Spirifer* sp. aff. *fasciger* Keys., *Productus* sp., *Derbyia* aff. *senilis* Phil., *Edmondia oblonga* M'Coy, *Aviculopecten ægyptiacus* Walt., *Sanguinolites* aff. *variabilis* M'Coy, *Bellerophon* aff. *Antonii* Walt., *Bellerophon* cf. *tenuifasciata* de Kon., *Platyceras* sp., *Macrochilina* sp., *Murchisonia* aff. *angulata* Phil. et *Orthoceras* sp.

Recouvert par une nouvelle succession de grès que vient couronner le Cénomanien transgressif et grossièrement horizontal, ce Carbonifère, au moins son banc à Crinoïdes, serait, selon M. Parks, de nouveau visible un peu plus à l'Ouest, relevé probablement par une faille que les amas de débris et d'éboulis ne m'ont pas permis, dans le temps très limité dont je disposais, ni d'identifier, ni de situer exactement.

La découverte de ce Carbonifère marin, à plus de vingt kilomètres au Nord des gisements connus dans l'ouadi Araba, constitue un élément intéressant pour la paléogéographie et la stratigraphie égyptiennes. Par les Mollusques, qui sont l'élément le plus abondant, les formations de l'ouadi Abou Darag se montrent étroitement apparentées à celles de la région située plus au Sud. Elles en diffèrent par contre, par leur extrême pauvreté en Brachiopodes qui, dans l'ouadi Araba, sont nombreux avec des Mollusques;

elles sont plus dissemblables encore des dépôts du Carbonifère situés de l'autre côté de la mer Rouge où les Mollusques sont rares et les Brachiopodes particulièrement abondants.

La position du Carbonifère marin de l'ouadi Abou Darag, qui comme les précédents, appartient à du Viséen intercalé dans des *grès de Nubie*, montre avec de nouveaux arguments, que la formation de ces grès a débuté bien avant la fin des temps primaires; on sait qu'elle s'est poursuivie, coupée par des interruptions correspondant à des épisodes franchement marins, jusqu'à la fin de l'ère secondaire.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Prospection de la carrière de trapp et de granit de Raon-l'Étape par les radiations pénétrantes.* Note de M. **Edmond Rothé** et Mme **Arlette Hée**, présentée par M. Charles Maurain.

Poursuivant nos recherches sur l'application des radiations pénétrantes à la prospection (1), nous avons observé le rayonnement dans la carrière de trapp et de granit de Raon-l'Étape. Les roches qu'on y rencontre ont fait l'objet de travaux de divers auteurs et notamment de MM. Albert Michel-Lévy et Henri Termier (2).

I. *Trapp bleu.* — Provenant de sédiments schisteux, marneux et calcaires de tufs d'andésite. Les expériences de laboratoire n'accusent aucune radioactivité par la méthode des rayons α. L'ionisation trouvée, $5i,8$ par centimètre cube, qui correspond donc à l'ionisation permanente, est prise comme base zéro pour l'effet des roches. Les chiffres ci-dessous exprimeront l'augmentation du nombre d'ions à partir de $5i,8$ (voir la carte).

II. *Trapp dit bigarré.* — Corne tachetée, mélange d'anciens sédiments et de débris pyroclastiques, métamorphisés par le granit. Les plaques minces indiquent la présence d'andalousite, de cordiérite et de nombreuses aiguilles de rutile : ionisation $9i,4$.

III. *Contact du trapp et du granit.* — Dans la tranchée des berlines d'exploitation : ionisation $10i,8$.

IV. *Granit de Raon.* — Granulite avec magnétite; les lames minces ont montré des grains d'oligiste et de gros zircons : ionisation maxima $23i,1$ dans la carrière.

V. *Granit de Raon.* — Dans la carrière abandonnée; les plaques minces accusent une plus grande quantité d'hématite que dans l'échantillon précédent : ionisation $20i,4$.

---

(1) E. Rothé et Mme A. Hée, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 892; 203, 1936, p. 268.

(2) *Comptes rendus*, 177, 1923, p. 334.

VI. *Granit.* — Dans la tranchée des berlines, contre la paroi sur une tablette rocheuse en plein granit : ionisation 23*i*,0.

VII. *Trapp.* — A 25^m du contact, côté trop bigarré : ionisation 6*i*,0.

VIII. *Granit.* — Au-dessus de la tranchée, dans le bois du Feys, à 25^m en avant du contact vers le trapp : ionisation 1*i*,0.

IX. *Granit.* — Idem. En arrière vers le granit à 25^m du contact : ionisation 6*i*,1.

X. *Granit.* — Idem, à 100^m du contact, au-dessus du granit, mais celui-ci est enfoui sous une épaisseur inconnue de couches et de terre végétale : ionisation 5*i*,8.

Ces divers résultats montrent la différence importante entre les ionisations



produites par les radiations pénétrantes dues aux différentes couches et aussi la différence des effets avec la distance, la profondeur et la disposition des couches agissantes.

Des mesures analogues ont été exécutées dans d'autres carrières de la région et ont donné l'ionisation maxima ci-dessous, indiquée dans les conditions jugées les plus favorables :

Région Gérardmer-Tholy. — Granit de Bonnefontaine. (Les lames minces communiquées par M. Lacroix accusent des halos pléochroïques de radioactivité) : 1re carrière 9*i*,2; 2me carrière : 14*i*,1; au-dessus de blocs disséminés : 7*i*,6; dans les alluvions et cailloux roulés de Tholy : 3*i*,6; sur la route de Tholy à Tendon, granit et gneiss : 4*i*,5.

Région de Senones. — Granit de Puids-Vermont : 16*i*,1; minette, filons entre

Senones et Grandrupt : 8*i*,2; trapp entre Senones et Grandrupt : 0*i*,5; granit de Palon, variété dite feuille morte : 19*i*,7; idem. variété dite corail : 16*i*,1.

Ces expériences complémentaires vérifient celles de Sainte-Marie-aux-Mines et de Raon. L'ionisation au-dessus du trapp est très faible, nulle pour certains bancs bleus. Certains granits donnent au contraire une forte ionisation due en partie à la présence de zircons ou d'autres minéraux contenant des terres rares : les lames minces en ont montré dans le granit de Brifosse comme dans ceux de Raon et de Tholy.

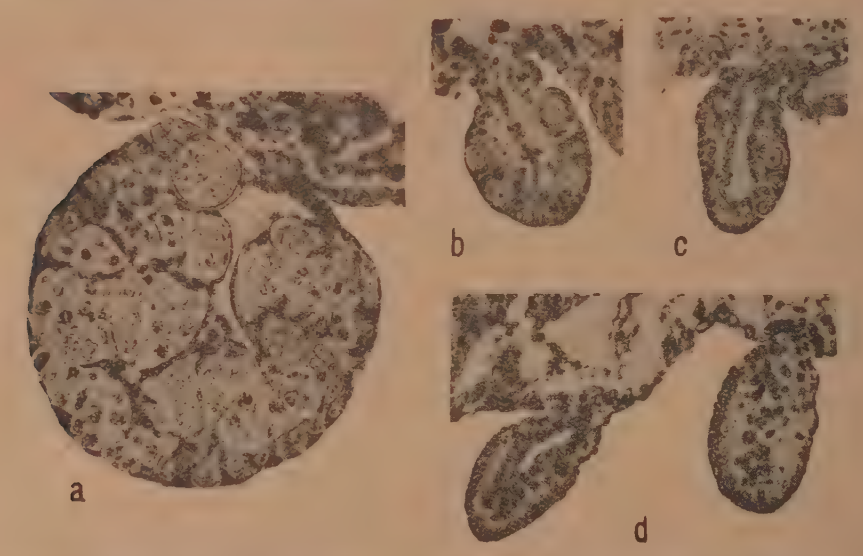
BIOLOGIE GÉNÉRALE. — *Le sort de la lignée germinale chez la Grenouille rousse après l'action des rayons ultraviolets sur le pôle inférieur de l'œuf.* Note de M. **Louis Bounoure**, présentée par M. E.-L. Bouvier.

En montrant [1] que l'action des rayons ultraviolets appliqués au pôle inférieur de l'œuf de Grenouille avait pour conséquence, chez l'animal développé, une atrophie non équivoque des glandes génitales, nous avions avancé, sur la foi d'un premier et rapide examen microscopique, que cette atrophie était due à une déficience des cellules germinales et laissait intacts les éléments somatiques de la glande. Il convient de confirmer et de préciser cette indication par les données d'une étude histologique approfondie, poursuivie sur de nombreux sujets. Ceux-ci appartiennent à 12 séries d'expériences, réalisées en 1935 et 1936, sur autant de pontes différentes : dans chaque série 4 à 6 lots d'œufs ont reçu diverses doses de rayons ultraviolets. Le déficit considérable des cellules germinales, chez l'animal parvenu à la métamorphose, est bien visible sur les coupes de gonades atrophiques (*fig. b*, *c*, *d*) comparées à celle des gonades normales (*fig. a*).

La figure *a* donne une idée du nombre des ovocytes sur la coupe d'un ovaire normal; d'après ce nombre, ramené à la moyenne, on peut, pour les deux ovaires entièrement débités sur lames, évaluer à environ 12000 la quantité totale des ovocytes contenus dans une femelle. Chez le mâle, où la phase de multiplication des spermatogonies n'est pas achevée, le nombre de ces dernières peut être estimée à 3500 environ pour les deux testicules, dont les dimensions sont nettement moindres que celles des ovaires au même âge.

(1) *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 1223.

Dans nos 12 séries d'expériences les résultats concordent par l'ampleur du ravage qu'a subi la lignée germinale. Dans les cas où la destruction n'a pas produit ses effets extrêmes, on rencontre généralement 4 ou 5 gonocytes au maximum sur la coupe transversale de certaines portions de la glande, portions limitées, en dehors desquelles ces éléments se font plus



a, coupe d'ovaire normal; *b*, *c*, *d*, coupes de gonades atrophiques, avec quelques gonocytes (*b*, *c*) ou sans gonocytes (*d*). Microphotogr., gross. × 235.

rares ou absents. On peut estimer à 90 pour 100 au minimum la chute du nombre des cellules germinales, si l'on établit la comparaison avec le testicule normal, et cette chute s'établit à un taux plus élevé encore si l'on prend pour base le nombre des ovocytes dans l'ovaire.

Mais il existe des cas nombreux où les effets de l'irradiation sont encore plus prononcés : le nombre des gonocytes, devenu assez faible pour pouvoir être aisément compté, tombe à quelques dizaines, *ou même à quelques unités*, pour l'ensemble des deux gonades; nous avons ainsi observé, entre autres, un individu qui ne contenait que deux gonocytes, et un autre qui n'en avait plus qu'un seul; chez tous deux l'une des gonades était complètement dépourvue de cellules germinales. Toutefois, dans nos essais de 1935 et 1936, nous ne sommes pas parvenu à obtenir la suppression radicale et complète de la lignée reproductrice.

Éclairée par l'analyse histologique des gonades modifiées, notre expé-

rience n'en prend pas moins, d'ores et déjà, toute sa signification : le *déterminant germinal*, situé au pôle inférieur de l'œuf chez la Grenouille, est bien la condition indispensable de l'existence et du développement de la lignée reproductrice; nul doute que la destruction complète de ce déterminant, quand nous saurons la réaliser, ne fournisse des animaux strictement réduits à leur soma.

PARTHÉNOGENÈSE. — *Activation spontanée de l'œuf du Poisson rouge* (Carassius auratus L.) *au contact de l'eau douce*. Note de MM. **Tchou-Su** et **Chen-Chao-Hsi**, présentée par M. Charles Gravier.

Les recherches expérimentales effectuées depuis 1900 par Loeb, Bataillon et autres ont dissocié le processus fécondateur en trois étapes : activation, régulation et amphimixie. La parthénogenèse expérimentale ne comporte que les deux premières : c'est son analyse, combinée avec celle de l'hybridation qui a fourni tous les résultats essentiels.

L'activation est facile à isoler. Elle a ses critères physiologiques (réaction éliminatrice et relèvement du métabolisme ovulaire) et cytologiques (évolution monostérienne dans l'activation totale, mitoses anastrales dans la sous-activation ou la suractivation). Mais le phénomène initiateur, considéré par Loeb comme une cytolyse superficielle, reste mal défini et a suscité de légitimes controverses. Aussi Bataillon (avec l'un de nous) chercha-t-il à l'isoler dans la fécondation pure. En fait, les vieilles spermies, incapables de pénétration, activent l'œuf de la même espèce (Grenouille rousse), par simple contact; et de telles tentatives mériteraient d'être développées.

Mais on conçoit tout l'intérêt que peut présenter du même point de vue un matériel exceptionnellement sensible, capable d'activation spontanée, au simple contact du milieu où se fait le développement normal.

Notre étude a porté sur le Poisson rouge. C'est une des formes les plus propices aux cultures artificielles. Elevées au laboratoire et abondamment nourries de Daphnies et de Cypris, les femelles peuvent fournir deux ou trois pontes successives au cours du printemps.

La fécondation artificielle réussit très bien pour peu que l'œuf soit à l'optimum de maturité et surtout *qu'il ne soit pas hydraté au préalable*. En effet, le pourcentage d'insémination fléchit très vite à partir de la deuxième minute d'immersion dans l'eau, et jamais on n'obtient le clivage après 6 minutes.

S'agit-il d'une consolidation de la membrane choriale comme Bataillon l'a signalée sur l'œuf hydraté de Batracien ? Il ne semble pas. Car les solutions salines (2 à 7 pour 1000 NaCl), si favorables pour empêcher cette consolidation et prolonger la fécondabilité chez les œufs de Grenouille ou de Rainette (Bataillon et Tchou-Su), n'améliorent en rien les résultats dans le cas de notre poisson.

L'œuf vierge pondu à sec est pourvu d'un ovoplasme complètement opaque et nanti d'un micropyle net, vers lequel convergent des plis superficiels; il n'a pas de membrane visible à la loupe binoculaire. Mais dans l'eau douce apparaissent presque instantanément les mêmes changements que sur l'œuf imprégné : contraction de la masse ovulaire, soulèvement de la membrane, élimination de granules brillants, éclaircissement de l'ovoplasme, et formation d'un blastodisque normal. Ce n'est qu'au stade de division que la différence entre l'œuf fécondé et celui qui ne l'est pas se manifeste sans ambiguïté.

L'œuf vierge activé ne fournit qu'une protubérance, semblable à un globule polaire géant surmontant le disque germinatif, au lieu d'un vrai sillon vertical coupant le blastodisque en deux moitiés symétriques. Le sort d'un tel œuf est fatal. Il se cytolysera en deux ou trois heures (à 20°C.), après des mouvements rythmiques de l'ovoplasme; et ces mouvements ont sans aucun doute le même sens que les lobulations décrites chez les œufs activés de Batraciens ou d'Échinides. En effet, l'étude cytologique des matériaux fixés nous révèle le symptôme classique : la succession rythmique des cycles monastériens.

Notons en passant que les mêmes symptômes ont été observés sur des œufs surmatures, devenus réfractaires à la fécondation, mais susceptibles encore d'activation au contact de l'eau. Nous savions déjà par des travaux antérieurs que l'aptitude à la parthénogenèse peut persister sur des œufs infécondables.

Toutefois la parthénogenèse *effective*, que Trifonowa a obtenue par la chaleur et l'hypotonie chez d'autres Poissons osseux (*Acerina cernua*, *Perca fluviatilis*, *Abramis brama, Leuciscus rutilus*), n'a pu être réalisée sur nos œufs ni par l'eau distillée, ni par d'autres agents activants.

Le fait essentiel à retenir de ce bref exposé, c'est l'activation spontanée des œufs vierges de *Carassius auratus* dans l'eau ordinaire. Cette activation se produit d'ailleurs très uniformément avec un rendement de 100 pour 100. Elle se présente du reste avec les symptômes classiques : processus membranogène et mitose monocentrique. C'est la susceptibilité du matériel qui est

en cause : elle varie d'une forme à l'autre, comme on l'a vue varier au cours de la maturation chez un type donné (Bataillon et Tchou-Su). Elle est suffisante ici pour que le simple passage au milieu extérieur isole la même réaction autonome que déclenche ailleurs l'activation expérimentale.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Réduction de l'acide nitreux en hydroxylamine par les végétaux supérieurs. Rôle de l'acide ascorbique.* Note de MM. **Maurice Lemoigne**, **Pierre Monguillon** et **Robert Desveaux**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Le premier stade de la réduction de l'acide nitrique en ammoniaque par les plantes supérieures est l'acide nitreux. Nous avons montré qu'il se forme ensuite de l'hydroxylamine [1].

Dans cette Note nous envisagerons le mécanisme de la réduction de l'acide nitreux en hydroxylamine.

On peut suivre la transformation des nitrates dans la pulpe de feuilles fraîches ou même dans le jus de presse de cette pulpe. Avec beaucoup de plantes les nitrites s'accumulent au cours de l'autolyse, alors qu'avec d'autres comme le Lilas (*Syringa* sp.) leur destruction est plus rapide que leur formation. Le jus de telles plantes se prête bien à l'étude de la transformation des nitrites. Si l'on ajoute à du jus de Lilas une solution de nitrite de sodium et si, après défécation, on dose le nitrite restant par la méthode de Griess, on trouve de suite une diminution brusque. Le tableau suivant résume l'allure du phénomène. A 100^{cm^3} de jus de Lilas on ajoute $1^{mg},4$ d'azote nitreux. Le pH est de 4,5 et la température celle du laboratoire.

Moment de l'analyse.	N nitreux en mg pour 100^{cm^3} de jus		N nitreux disparu pour 100.
	restant.	disparu.	
Immédiatement	0,575	0,825	59
Après 30 minutes	0,575	0,825	59
Après 1 heure	0,575	0,825	59
Après 3 heures	0,525	0,875	62,5
Après 20 heures	0,050	1,350	96,4

[1] M. Lemoigne, P. Monguillon et R. Desveaux, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 18, 1936, p. 868.

Ainsi, dans ce cas, 60 pour 100 de l'azote nitreux disparaissent au moment même du mélange.

Cette disparition immédiate du nitrite conduit à penser à une réaction chimique plutôt qu'à une action diastasique. L'acidité n'est pas en cause, car une solution de nitrite amenée à ce même pH par de l'acide acétique ne présente pas ce phénomène.

D'ailleurs le jus déféqué par le sous-acétate de plomb détruit l'acide nitreux comme le jus naturel; le jus bouilli trois minutes réduit les nitrites comme le jus non bouilli; en présence d'acide sulfanilique, le diazoïque formé avec le nitrite est réduit comme ce dernier.

Tous ces faits indiquent qu'il doit exister dans le jus de Lilas une substance qui réduit l'acide nitreux de suite. Laurent (2) avait déjà constaté un fait analogue avec certains jus de fruits.

Nous avons observé d'autre part qu'au cours de cette réduction il se forme de l'hydroxylamine en quantités extrêmement variables avec les conditions expérimentales, ce produit étant à son tour transformé par les jus végétaux. Il était intéressant de rechercher les substances qui pouvaient provoquer cette réduction. Or, par son abondance et sa fréquence, l'acide ascorbique devait être particulièrement envisagé. Le Lilas, notamment, en contient près de 1^{mg} par gramme de substance fraîche (3).

Karrer et Bendas (4) ont étudié l'action de l'acide ascorbique sur l'acide nitreux à divers pH et à l'ébullition et constaté la production de bioxyde d'azote. C'est là un tout autre processus que celui de la formation de l'hydroxylamine. D. M. Mikhlin a constaté également cette réduction, mais il a observé que le jus de tubercule de pomme de terre la retarde et que les algues, qui ne contiennent pas d'acide ascorbique, réduisent les nitrites (5). Nous avons repris cette question. Si l'on mélange des solutions normales d'acide ascorbique et de nitrite de sodium, il y a une réaction intense, même à froid et production de vapeurs rutilantes. Il s'est donc bien formé du bioxyde d'azote. Cette production est encore sensible avec des solutions N/100. Mais avec des dilutions plus grandes, telles qu'elles existent dans les tissus, le phénomène est tout différent.

---

(2) E. Laurent, *Ann. Inst. Pasteur*, 4, 1890, p. 737.

(3) A. Giroud, A. R. Ratsimamanga et C.-P. Leblond, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 17, 1935, p. 239.

(4) P. Karrer et H. Bendas, *Helv. Chim. Acta*, 17, 1934, p. 743.

(5) D. M. Mikhlin, *Biokhimiya*, 1, 1936, p. 617, cité par *Chem. Abstr.*, 31, 1937, p. 3100.

L'acide ascorbique réduit à froid les nitrites à des pH identiques à ceux des jus de feuilles, cette réduction est instantanée, s'effectue sur le diazoïque de l'acide sulfanilique comme sur l'acide nitreux lui-même. Il se forme alors non pas du bioxyde d'azote mais de l'hydroxylamine. Voici quelques-uns des résultats obtenus.

Solution d'acide ascorbique.	Solution de NO^2Na.	Pour 100 de N nitreux ajouté. N nitreux restant.	N de l'hydroxylamine.
5^{cm^3} N/160	3^{cm^3} N/40000	0	59
10^{cm^3} N/160	3^{cm^3} N/1000	20	51
5^{cm^3} N/160	3^{cm^3} N/1000	40	51
5^{cm^3} N/160	5^{cm^3} N/1000	74	21

Ces concentrations en acide ascorbique sont de l'ordre de celles qui existent dans les jus végétaux frais, dans lesquels les nitrites sont encore plus dilués.

Conclusion. — Le jus de Lilas réduit de suite les nitrites en hydroxylamine. Dans les mêmes conditions expérimentales l'acide ascorbique agit de même. Cet acide, dont la présence est constante dans les feuilles, a donc un rôle certain dans la réduction de l'acide nitreux en hydroxylamine, stade de la transformation de l'acide nitrique en ammoniaque par les végétaux supérieurs.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Recherches sur la nature chimique de l'haptène fixateur lipoïdique des Bacilles tuberculeux. Étude chimique de la fraction active purifiée.* Note de M. **Michel A. Macheboeuf** et Mmes **Georgette Lévy** et **Marguerite Faure**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Nous avons déjà montré (¹) que l'activité haptène de fixation de l'alexine que présentent les lipides des bacilles tuberculeux n'appartient pas aux phosphoaminolipides, ni aux insaponifiables contenus dans ces lipides, ni non plus à des polyholosides. Nous avons montré que la fraction active était phosphorée, mais non azotée. Depuis lors, Konrad Bloch (²) a vérifié, comme nous, que le soi-disant phosphatide purifié que croyait avoir isolé

(¹) Macheboeuf, Lévy et Faure, *Comptes rendus*, **200**, 1935, p. 1547; *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **17**, 1935, p. 1194 à 1234; *Revue Pathol. comparée*, n° **482**, 1936.

(²) K. Bloch, *Ztschr. f. Physiol. Chem.*, **244**, 1936, p. 1.

Anderson ([3]) n'était qu'un mélange dont le phosphore appartenait surtout à des substances non azotées. Bloch, qui n'a sans doute pas lu nos publications, n'a pas étudié l'activité haptène de sa fraction phosphorée qui semble identique à la nôtre. Il croit pouvoir conclure qu'il s'agit d'un acide glycérophosphatidique, produit par l'estérification d'acide glycérophosphorique par des acides gras, mais nous avons déjà montré que la fraction contient parmi ses produits d'hydrolyse de l'inositol que n'a pas recherché Bloch. Il s'agit bien de corps que l'on peut rapprocher des acides phosphatidiques des végétaux ([4]), mais la fraction donne à l'hydrolyse non seulement de l'acide glycérophosphorique, mais aussi un ester phosphorique d'inositol. La fraction haptène est un mélange de deux types d'acides phosphatidiques : 1° acide glycérophosphatidique et 2° acide inositophosphatidique, et nous ne pouvons pas encore dire lequel des deux est actif comme fixateur d'alexine.

Nous avons encore soumis notre fraction à de nombreuses purifications et, en particulier, après l'avoir dissoute dans de l'eau contenant un peu de chlorure de sodium, nous avons précipité la substance active par addition d'éther et de 30 pour 100 d'acétone. Nous avons aussi précipité la substance active de sa solution aqueuse par addition d'un égal volume d'alcool, puis d'une petite quantité de chlorure de sodium.

L'impureté qu'il est le plus difficile d'enlever est un polyoside non réducteur qui, par hydrolyse, donne des oses.

Bloch a rencontré la même difficulté qu'il semble avoir résolue mieux que nous, car sa fraction ne donne plus à l'hydrolyse que 1 à 2 pour 100 d'oses, tandis que nous en obtenons encore un peu plus. Ce polyoside qui résiste aux purifications ne nous semble pas libre, mais uni à des acides gras.

Dans notre fraction active, les acides phosphatidiques, nous l'avons déjà dit, sont à l'état de sels; le cation dominant est le Mg, mais une analyse spectrographique nous a montré également la présence de Ca et Na (la fraction analysée n'avait pas été traitée par ClNa).

Lorsqu'on cherche à libérer entièrement les acides phosphatidiques des cations en les traitant par un acide minéral dilué, ils sont décomposés; des acides gras sont progressivement mis en liberté, et, parallèlement, l'activité

([3]) R. J. Anderson, *J. of. Biol. Chem.*, 74, 1927, 537.

([4]) Acides phosphatidiques des feuilles de *Chibnall* et *Channon* (*Biochem. Journ.* 21, 1927, 232).

haptène diminue, puis disparaît. L'acide sulfurique normal, par exemple, à la température ordinaire, libère en 4 ou 5 jours tous les acides gras que l'on peut ensuite extraire par l'éther. Au cours de cette hydrolyse, il ne se libère pas d'acide phosphorique libre ; cet acide reste lié aux polyalcools. Les acides gras représentent environ 60 pour 100 de l'ensemble ; ils sont saturés, leur poids moléculaire moyen est 335 ; il y a donc au moins un acide gras, de 22 atomes de C ou davantage. Par hydrolyse barytique ménagée, à 100°, de la fraction haptène, nous avons pu obtenir un mélange de sels de baryum, d'acides inositophosphorique et glycérophosphorique. Ces acides, libérés du baryum, s'hydrolysent ensuite simplement par l'eau à l'autoclave à 134° en 6 heures. Cette hydrolyse libère de l'acide phosphorique que nous avons éliminé à l'état de sel de plomb. Les eaux mères privées de plomb par l'hydrogène sulfuré ont été évaporées à sec et le résidu repris par un mélange d'alcool et d'éther ; ce mélange a dissous le glycérol et laissé l'inositol que nous avons pu faire cristalliser aisément et identifier avec certitude. Dans les conditions où nous avons opéré, de l'inositol qui n'aurait pas été à l'état d'acide inositophosphorique n'aurait pas précipité par le plomb et n'aurait pas été retrouvé ici. D'ailleurs, la teneur en phosphore du mélange des acides libérés des sels de plomb correspondait bien à un mélange d'acides glycéro- et inositophosphoriques. Nous avons, d'autre part, pu obtenir cristallisé, à partir des produits d'hydrolyse barytique ménagée de notre fraction haptène, un sel barytique, insoluble dans l'eau, contenant du phosphore et de l'inositol ; il s'agissait d'un sel basique contenant 2Ba pour un P.

La fraction haptène est donc bien constituée par un mélange d'acides complexes très voisins que l'on peut appeler des acides phosphatidiques. L'un de ces acides est un produit d'estérification de l'acide glycérophosphorique par des acides gras à poids moléculaires élevés ; un autre est un produit d'estérification d'acide inositomonophosphorique par des acides gras. A chaque phosphore correspondent deux fonctions acides libres et les substances sont solubles dans l'eau à l'état de sels de Mg, Ca ou Na. Ces acides phosphatidiques ont des propriétés si semblables que nous n'avons pas encore pu les séparer convenablement. Quoi qu'il en soit, l'activité haptène de l'ensemble est considérable : il suffit de 1/16000° de milligramme pour fixer 2,5 doses minima d'alexine, titrées avec les globules de 25^{mm^3} de sang de mouton, et 5 doses minima de sérum hémolytique.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Réceptivité de l'homme au virus murin de la choriomeningite lymphocytaire. Reproduction expérimentale de la méningite lymphocytaire bénigne.* Note de MM. **Pierre Lépine**, **Pierre Mollaret** et **Boris Kreis**, présentée par M. Félix Mesnil.

L'isolement en France, à partir de souris spontanément infectées [P. Lépine et V. Sautter (1)], de virus ayant les caractères des souches analogues précédemment isolées en Amérique et en Angleterre, et l'étude des propriétés générales de ces virus [Lépine, Kreis et Sautter (2)], posent la question de leur rôle pathogène éventuel pour l'homme dans le cas de certaines manifestations cliniques du type de la méningite lymphocytaire bénigne.

De nombreux essais nous ont montré la constante bénignité de l'infection expérimentale déterminée chez le singe, en particulier chez le chimpanzé, même au cas d'inoculation par voie intracérébrale, ce qui a paru nous autoriser à tenter chez l'homme l'inoculation sous-cutanée, infiniment moins sévère, pour utiliser l'effet pyrétogène et intensément méningotrope de notre virus dans la thérapeutique de certaines affections neurologiques justiciables de la pyrétothérapie et ayant résisté aux traitements précédemment essayés.

Sans faire ici état des résultats thérapeutiques, nous désirons rapporter les faits suivants, qui ont trait à la maladie expérimentale ainsi déterminée chez l'homme.

1. *Réceptivité de l'homme au virus chorioméningitique.* — L'inoculation sous-cutanée d'émulsion virulente de cerveau de souris (2^{cm^3}) entraîne, après une courte incubation (36 heures à 3 jours), une maladie fébrile d'une durée pouvant atteindre dans quelques cas 3 semaines, évoluant habituellement en deux à trois ondes thermiques, dont la première, la plus importante, peut durer 8 jours. Ces poussées fébriles sont séparées par des périodes d'apyrexie plus ou moins complète allant jusqu'à une semaine. La fièvre est pratiquement le seul symptôme. A son maximum, elle s'accompagne d'un léger état grippal et d'un peu d'abattement du malade, qui ne

---

(1) P. Lépine et V. Sautter, *Comptes rendus*, **202**, 1936, p. 1624.

(2) P. Lépine, B. Kreis et V. Sautter, *C. R. Soc. Biol.*, **124**, 1937, p. 420; B. Kreis, *La maladie d'Armstrong* (*chorioméningite lymphocytaire*) (Thèse de Médecine de Paris, 1937).

présente cependant ni céphalée, ni troubles digestifs, ni aucun symptôme d'atteinte viscérale. Dans un seul cas, un de nos malades a présenté secondairement de la toux avec expectoration muco-purulente, et un peu de bronchite diffuse sans opacité radiologique, évoquant l'atteinte pulmonaire observée chez certaines espèces animales (cobayes). Dans la règle cependant, l'examen clinique est négatif : il n'y a ni syndrome urinaire, ni modifications du sérum sanguin; la formule sanguine est caractérisée par une leucopénie notable, avec mononucléose plus ou moins importante, et souvent quelques myélocytes. L'évolution de la maladie s'est montrée toujours bénigne, malgré les tares organiques que présentaient certains de nos malades.

2. *Apparition d'un syndrome méningé lymphocytaire.* — La dernière poussée fébrile de la maladie peut s'accompagner, mais chez certains sujets seulement (dans la moitié au moins des cas chez nos malades), d'une réaction méningée, clinique et cytologique. Le début, quoique tardif (après le 15e jour), en est assez brusque, marqué par de la céphalée, parfois des vomissements, des contractures discrètes avec signe de Kernig. Ces symptômes méningés, qui demeurent bénins, s'atténuent en 2 à 3 jours. La réaction cytologique est importante : elle peut dépasser 800 éléments (lymphocytes avec quelques grandes cellules mononucléées), alors que la ponction lombaire pratiquée avant la poussée méningée avait montré une cytologie normale. Le taux de l'albumine du liquide céphalo-rachidien reste cependant modéré, en contraste avec l'intensité de la réaction cellulaire et la réaction du benjoin colloïcal, qui montre une précipitation étendue vers la gauche. La réaction de Wassermann n'est pas modifiée, quel que soit son état antérieur.

3. *Transmission de l'affection d'homme à homme.* — Nous avons pu reproduire la maladie fébrile par inoculation intramusculaire de sang de malade (25^{cm^3}) prélevé au cours de l'évolution.

4. *Existence du virus dans les humeurs des sujets inoculés.* — Chez tous les sujets inoculés, notre virus a pu être retrouvé à de nombreux prélèvements successifs et vérifié par inoculation à la souris ou au cobaye. Le *sang* se montre en général infectieux dès le début de la fièvre et le demeure au moins jusque vers la fin du deuxième septénaire. Le *liquide céphalo-rachidien* n'est pas virulent au début. Dans les formes s'accompagnant de poussée méningée, il peut le devenir quelques jours avant l'apparition de la réaction cytologique. Il cesse très rapidement de l'être, alors que persiste encore une richesse cellulaire relative (57 éléments). Nous n'avons pu,

à aucune période de la maladie, même tardive, mettre en évidence la présence du virus dans l'*urine*, ce fait contrastant avec des observations inédites pratiquées sur l'animal (singe et cobaye). Chez le seul sujet qui ait présenté une symptomatologie pulmonaire, l'inoculation du filtrat des crachats s'est montrée négative.

Le sérum des sujets guéris présente des propriétés neutralisantes pour le virus de la chorioméningite.

Nos observations démontrent ainsi, pour le virus de la chorioméningite, la réceptivité constante de l'homme, dont, dans certains cas, l'affection fébrile déterminée par ce virus s'accompagne d'une réaction méningée tardive, reproduisant fidèlement le syndrome de la méningite lymphocytaire curable. Ces faits rendent particulièrement vraisemblable l'intervention du virus d'origine murine dans l'étiologie de certains états méningés humains, et rendent compte aussi des difficultés d'isolement du virus dans la maladie spontanée.

A 15h45m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

La Section de Botanique, par l'organe de son Doyen, présente la liste suivante de candidats à la place vacante par le décès de M. *L. Mangin* :

En première ligne	M. **Paul Guérin**.
En seconde ligne	M. **Henri Colin**.
En troisième ligne, ex æquo *par ordre alphabétique*	MM. **Raoul Combes**, **Henri Humbert**, **Joseph Magrou**, **René Souèges**.

Les titres de ces candidats sont discutés.
L'élection aura lieu dans la prochaine séance.

La séance est levée à 16h45m.

E. P.